

Kontrollierte radikalische Polymerisation mit multifunktionellen Alkoxyaminen

Dissertation

zur Erlangung eines Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegt von
Kerstin Mandel
aus Wolfsburg

genehmigt von der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung
01.03.2005

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Frau Prof. Schmidt am Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Clausthal in der Zeit von April 2001 bis Februar 2005 angefertigt.

Vorsitzender der Promotionskommission:

Herr Prof. Dr. Mayer

Hauptberichterstatte:

Frau Prof. Dr. Schmidt

Berichterstatte:

Herr Prof. Dr. Garming

Danksagung

Besonderer Dank gilt Frau Prof. Dr. G. Schmidt für die interessante Themenstellung, die wissenschaftliche Betreuung und für die wertvollen Diskussionen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. A. Garming danke ich herzlich für die Übernahme des Koreferates.

Allen ehemaligen und jetzigen Kollegen des Institutes für Technische Chemie danke ich für das sehr angenehme Arbeitsklima, ihre Hilfsbereitschaft sowie Unterstützung. Besonderer Dank gilt dabei Frau M. Heinz für die zahlreichen GPC-Messungen, Herrn W. Bischof für die Elementaranalysen und Frau U. Köcher für DSC-Messungen. Bei Herrn W. Mootz bedanke ich mich für seine Unterstützung bei technischen Problemen. Ich danke weiterhin Dr. M. Drache für die hilfreichen Diskussionen, die durchgeführten Simulationsversuche und die Auswertung der GPC-Ergebnisse. Frau Dipl. Chem. Wibke Dempwolf danke ich für die MALDI-ToF-Messungen.

Nicht zuletzt danke ich meinem Mann und meinen Eltern für ihre große Unterstützung während der Promotionszeit.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | Einleitung und Aufgabenstellung..... | 1 |
| 2 | Theoretische Grundlagen..... | 3 |
| 2.1 | Radikalische Polymerisation | 3 |
| 2.1.1 | Mechanismus und Kinetik | 3 |
| 2.1.2 | Radikalische Copolymerisation | 4 |
| 2.2 | Übersicht über kontrollierte Polymerisationen | 6 |
| 2.2.1 | Merkmale der lebenden Polymerisation | 6 |
| 2.2.2 | Möglichkeiten der kontrollierten radikalischen Polymerisation..... | 6 |
| 2.3 | Die N-Oxyl kontrollierte radikalische Polymerisation (SFRP) | 9 |
| 2.3.1 | Mechanismus und Kinetik | 9 |
| 2.3.2 | Synthese von Nitroxiden und ihre Eigenschaften..... | 16 |
| 2.3.3 | Synthese von Alkoxyaminen und ihre Eigenschaften..... | 18 |
| 2.3.4 | Synthese und Einsatz von multifunktionellen Alkoxyaminen..... | 27 |
| 2.3.5 | Beeinflussung der SFRP durch die Nitroxid- und Alkoxyaminstruktur | 36 |
| 3 | Experimenteller Teil | 38 |
| 3.1 | Synthese der einzelnen Alkoxyamine, Nitroxide und anderer Reagenzien ... | 38 |
| 3.2 | Allgemeine Versuchsdurchführungen..... | 52 |
| 3.3 | Verwendete Chemikalien..... | 54 |
| 3.4 | Analytik..... | 55 |
| 4 | Ergebnisse und Diskussion | 59 |
| 4.1 | Synthesekonzept der multifunktionellen Alkoxyamine mit TEMPO, TIPNO und BIPNO | 59 |
| 4.1.1 | Synthese von Alkoxyaminen aus Ethylbenzol-, Styrol- und Cumolderivaten mit Di- <i>tert</i> -butylperoxyoxalat | 60 |
| 4.1.2 | Synthese von Alkoxyaminen aus Edukten mit Vinylgruppen unter Verwendung von Mn(Cl)Salen-Katalysator..... | 68 |
| 4.1.3 | Charakterisierung der Alkoxyamine..... | 72 |
| 4.2 | Untersuchungen zur Kinetik der N-Oxyl kontrollierten radikalischen Polymerisation..... | 83 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 4.3 | Aussagen von Modellrechnungen zur TEMPO-kontrollierten radikalischen Polymerisation von mono-, bi- und trifunktionellen Alkoxyaminen aus [87]93 | |
| 4.4 | N-Oxyl kontrollierte radikalische Homopolymerisation von Styrol..... | 97 |
| 4.4.1 | Polymerisationen mit unifunktionellen Alkoxyaminen | 97 |
| 4.4.2 | Polymerisationen mit bifunktionellen Alkoxyaminen..... | 102 |
| 4.4.3 | Polymerisationen mit trifunktionellen Alkoxyaminen..... | 106 |
| 4.4.4 | Polymerisationen mit kondensierten Hydroaromaten im Alkoxyamin..... | 110 |
| 4.5 | N-Oxyl kontrollierte Homo- und Copolymerisation von Acrylaten..... | 115 |
| 4.5.1 | Homopolymerisationen von NAM, EoEA und BuA mit bifunktionellen Alkoxyaminen | 116 |
| 4.5.2 | Copolymerisation von Styrol mit 2-Ethoxyethylacrylat und N-Acryloylmorpholin mit unifunktionellen Alkoxyaminen..... | 120 |
| 4.5.3 | Blockcopolymerisation von Styrol mit Acrylatmakroinitiatoren | 125 |
| 4.5.4 | Blockcopolymerisation von MMA und BuMA mit PS- und PEOEA-Makroinitiatoren | 129 |
| 5 | Zusammenfassung..... | 134 |
| 6 | ANHANG..... | 137 |
| 6.1 | Versuchsdaten | 137 |
| 6.2 | Spektren | 151 |
| 6.3 | Abkürzungsverzeichnis | 154 |
| 7 | Literaturverzeichnis..... | 156 |

1 Einleitung und Aufgabenstellung

In der zweiten Hälfte des letzten Jahrhunderts wurden Kunststoffe zum wesentlichen Material des industriellen Fortschritts und des modernen Konsums, beispielsweise bei Elektrogeräten, im Automobilbau, bei Haushaltsgeräten und bei Verpackungen und verdrängten zum Teil gleichzeitig traditionellere Werkstoffe wie z.B. Stahl, Holz, Papier und Glas. Die große Vielfalt von Eigenschaften der Kunststoffe ermöglichen das Vordringen in Anwendungsbereiche, die zuvor den herkömmlichen Stoffen vorbehalten waren. Häufig ist die Produktion von Gebrauchsgegenständen aus Kunststoff billiger, besser, schneller und einfacher.

Vorteile gegenüber den herkömmlichen Werkstoffen sind u.a. die geringe Dichte, die leichte und kostengünstige Verformbarkeit und die isolierenden Eigenschaften (elektrisch und wärmeisolierend). Außerdem sind die meisten Kunststoffe beständig gegen Oxidation, Fäulnis, Witterungseinflüsse und viele Chemikalien. Die Verwendung von Kunststoffen kann jedoch auch Nachteile haben, wie z.B. geringere Alterungsbeständigkeit, Brennbarkeit, Brüchigkeit, geringere Wärmeformbeständigkeit oder Reparaturfähigkeit. Bestimmte Zusätze können jedoch die Qualität oft verbessern.

Die radikalische Polymerisation nimmt unter den Polyreaktionen eine führende Rolle ein. Ihr entscheidender Vorteil liegt in der leichten Durchführbarkeit und der Unempfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen. Es können so Polymere mit hohen Molmassen hergestellt werden. Mit der Entwicklung neuerer Methoden, die radikalische Polymerisation kontrolliert ablaufen zu lassen, wurden Nachteile wie die hohe Uneinheitlichkeit der Produkte und das Unvermögen, bestimmte Polymerstrukturen herzustellen, beseitigt. Die kontrollierte radikalische Polymerisation vereint die Vorteile der radikalischen mit denen der ionischen Polymerisation. Damit lassen sich Makromoleküle mit genau einstellbarer und sehr einheitlicher Molmasse herstellen, und Block- und Gradientenpolymere oder Polymere mit funktionellen Gruppen sind leicht zugänglich. Eine der wichtigsten Methoden, die radikalische Polymerisation zu kontrollieren, ist die Zugabe von stabilen Radikalen (stable free radical polymerization – SFRP). Nitroxide oder N-Oxyle sind als stabile Radikale in der Lage, die während der Polymerisation entstehenden Radikale reversibel zu terminieren und auf diesem Weg unkontrolliertes Wachstum und irreversible Abbruchreaktionen dieser zu unterbinden (nitroxid mediated radical polymerization – NMRP). Sie können entweder in Kombination mit konventionellen Initiatoren oder integriert in sogenannten Alkoxyaminen eingesetzt werden.

In der vorliegenden Arbeit sollen Alkoxyamine basierend auf unterschiedlichen Edukten mit unterschiedlichen Nitroxiden synthetisiert und auf ihre Einsatzfähigkeit in der kontrollierten radikalischen Polymerisation hin untersucht werden. Dabei sollen unifunktionelle und mehrfachfunktionalisierte Alkoxyamine auf unterschiedlichen Reaktionswegen hergestellt und verschiedene Methoden erprobt und optimiert werden. Es ist der Fragestellung nachzugehen, ob die Einführung von mehr als einer Nitroxid-Funktionalität mit diesen Synthesemethoden erfolgreich ist. Die Alkoxyamine sollen auf ihre enthaltenen Funktionalitäten hin untersucht und charakterisiert werden.

Die erhaltenen Alkoxyamine sind in der SFRP einzusetzen. Dabei ist ihre Fähigkeit, die Polymerisation zu kontrollieren zunächst mit dem Monomer Styrol zu überprüfen. Anhand von Umsatz- und Molmassenbestimmungen sowie von Molmassenverteilungen sollen Rückschlüsse auf die Wirksamkeit der unterschiedlichen unimolekularen Alkoxyamine gezogen werden.

Des weiteren soll der Einsatz der Alkoxyamine in der Homopolymerisation ausgewählter Acrylsäureester und deren Copolymerisation mit Styrol erfolgen. Umsatz, Molmassen und Polydispersitäten sollen untersucht und daraus Aussagen über den kontrollierten Verlauf gemacht werden. Weiterhin sollen die Zusammensetzungen der Copolymere und deren Glastemperaturen bestimmt und mit theoretisch erhaltenen Werten verglichen werden.

Die Möglichkeit, mit den isolierten Acrylathomo- und Copolymerprodukten eine weitere kontrollierte radikalische Polymerisation zu initiieren, soll durch deren Blockcopolymerisation mit Styrol gezeigt werden. Anhand der Molmassen, Polydispersitäten und Molmassenverteilungen ist der kontrollierte Charakter zu diskutieren.

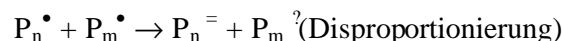
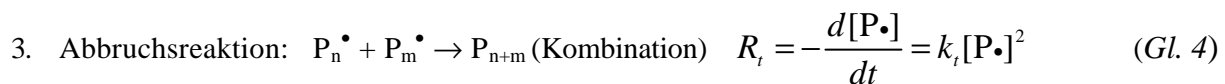
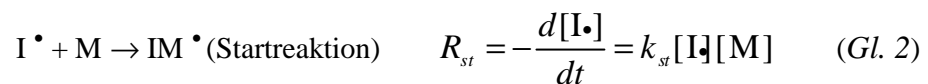
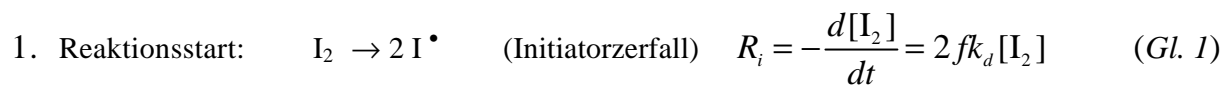
Eine weitere Verwendung der hergestellten Polymere ist in der Blockcopolymerisation mit den für die N-Oxyl kontrollierte radikalische Polymerisation in der Literatur nicht gebräuchlichen Monomeren Methylmethacrylat und Butylmethacrylat zu untersuchen. Die verschiedenen eingesetzten Nitroxide sind auf ihre unterschiedliche Wirkung hin zu überprüfen. Charakteristische Unterschiede im Hinblick auf ihre Wirkungsweise in der kontrollierten radikalischen Polymerisation sollen am Beispiel von Styrol herausgearbeitet und diskutiert werden.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Radikalische Polymerisation

2.1.1 Mechanismus und Kinetik

Die radikalische Polymerisation¹ ist die am besten untersuchte Polymerisation. Vorteile liegen in der guten Zugänglichkeit vieler Monomere und der gut steuerbaren Technologie. Die ablaufenden Reaktionsschritte können in drei Hauptreaktionen gegliedert werden:



I_2 Initiator, I^\bullet Initiatorradikal, M Monomer, P_x Polymerradikale, P_n^- ungesättigte tote Polymerkette, P_m^+ gesättigte tote Polymerkette, f Radikalausbeutefaktor, k_d , k_p , k_t Geschwindigkeitskonstanten von Initiatorzerfall, Wachstums- und Abbruchsreaktion

Im Folgenden sollen diese Teilschritte näher erläutert werden. Um Radikale zu erzeugen ist die Zugabe von Initiatoren am gebräuchlichsten, die durch Erwärmen oder Bestrahlen in Radikale zerfallen, wie Azoverbindungen oder Peroxide. Eine weitere Möglichkeit der Radikalbildung ist die thermische Selbstinitiierung des Monomeren (besonders für Styrol).² Mayo et al. postulierten den Verlauf der thermischen Selbstinitiierung von Styrol und fanden heraus, dass Styrol unter Bildung eines Diels-Alder Produktes Radikale selbständig bilden kann.^{3,4}

Aufgrund des Käfigeffektes können die initiierten Radikale mit sich selbst kombinieren, in Folge dessen ein Radikalausbeutefaktor ($f < 1$) berücksichtigt werden muß. Bei Verwendung von Peroxiden ist zudem noch ein induzierter Zerfall in Gegenwart von Aminen aufgrund von Wechselwirkungen von Dibenzoylperoxid (BPO) mit dem freien Elektronenpaar des Amin-Stickstoffs möglich.⁵ Die Anlagerung der Initiatorradikale an Monomermoleküle findet in der Startreaktion unter Bildung von Monomerradikalen IM^\bullet statt. Deren Reaktion (Wachstumsreaktion) mit weiteren

Monomermolekülen führt zu Oligomer- und Polymerketten. Geeignete Monomere für die radikalische Polymerisation beinhalten eine Kohlenstoff-Doppelbindung, die eine radikalische Addition möglich macht. Die oben formulierten Abbruchsreaktionen finden statt, wenn sich zwei Radikale treffen. Sie reagieren dabei abhängig von der Monomersorte unter Kombination (besonders bei Styrol) oder Disproportionierung (besonders bei Methylmethacrylat). Der Kombinationsabbruch hat dabei eine Verdopplung der Molmasse zur Folge. Erfolgen während der Polymerisation ausschließlich Kombinationsabbrüche, kann im Idealfall eine Polydispersität von $PD = 1,5$ erhalten werden, bei reinem Disproportionierungsabbruch wird eine Schulz-Flory-Verteilung mit $PD = 2$ erhalten.

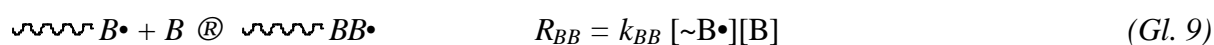
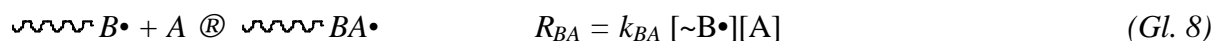
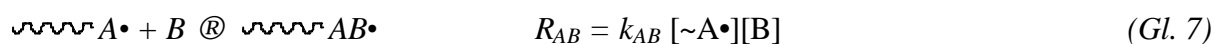
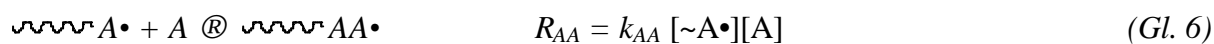
Als Nebenreaktionen sind Kettenübertragungsreaktionen zu nennen, bei denen die Radikalfunktion auf Monomer, Lösungsmittel oder Übertragungsreagenz übertragen wird. Für die Betrachtung der Kinetik der radikalischen Polymerisation werden die drei oben aufgeführten Reaktionen (Initiierung, Wachstum, Abbruch) herangezogen. Nach einer kurzen Anfangsphase bildet sich ein stationärer Zustand der Radikalkonzentrationen aus (Bodensteinsches Stationaritätsprinzip, $R_i = R_t$), von denen die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit R_p abhängig ist. Aus Gl. 1-4 ergibt sich:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [P\bullet][M] = k_p \sqrt{\frac{R_i}{k_t}} [M] = k_p \sqrt{\frac{2fk_d[I_2]}{k_t}} [M] \quad (Gl. 5)$$

R_p ist somit proportional der Wurzel der Initiatorkonzentration. Die Umsatz- und Molmassenabhängigkeit von k_t und k_p wird dabei außer acht gelassen. Bei erhöhtem Umsatz wird die Reaktionsmischung zunehmend viskoser. In dieser Phase gewinnt der Geleffekt an Bedeutung. Radikalketten können nicht mehr kombinieren, wodurch k_t immer kleiner wird und die Polymerisation sichtbar beschleunigt wird.

2.1.2 Radikalische Copolymerisation

Als Copolymere werden Polymere bezeichnet, die aus zwei oder mehr Monomeren bestehen.¹ Durch Kombination verschiedener Monomere, welche die Eigenschaften ihrer Homopolymere in das jeweilige Copolymer einbringen, lassen sich die thermischen, mechanischen und chemischen Eigenschaften des Copolymers beeinflussen. Um die bei einer Copolymerisation ablaufenden Reaktionen erfassen zu können, werden die theoretisch möglichen Einzelwachstumsschritte zueinander in Beziehung gesetzt. Das Terminal-Modell beschreibt eine Polymerisation der Monomere A und B, dabei wird die letzte Einheit des jeweiligen aktiven Kettenendes und die Möglichkeit der Reaktion mit Monomer A oder B berücksichtigt.



mit A, B Monomere, $\sim A\bullet, \sim B\bullet$ Polymerradikale, k Geschwindigkeitskonstanten, R Reaktionsgeschwindigkeit

Aufgrund unterschiedlicher Reaktivitäten der Comonomere entspricht die Zusammensetzung des Copolymeren oft nicht der des Reaktionsansatzes. Die relativen Reaktivitäten, auch Copolymerisationsparameter oder r -Werte genannt, können aus den Quotienten der Geschwindigkeitskoeffizienten für Homo- und Kreuzwachstum erhalten werden:

$$r_A = \frac{k_{AA}}{k_{AB}} \quad \text{und} \quad r_B = \frac{k_{BB}}{k_{BA}} \quad (Gl. 10)$$

Sie beschreiben das Reaktionsverhalten der Monomere und sind für unterschiedlichste Monomerenpaare tabelliert.⁶ Des weiteren ist eine Abschätzung der Werte aus dem Q-e-Schema nach Alfrey und Price^{6,7} möglich. Aus den experimentell z.B. mittels Elementaranalyse bestimmten Copolymerzusammensetzungen können die r -Werte durch die Methoden nach Fineman-Ross⁸ oder Kelen-Tüdös⁹ berechnet werden.

Es ist möglich, dass ein Monomer gegenüber dem anderen bevorzugt eingebaut wird. Die dadurch verursachte Konzentrationsverschiebung des Monomergemisches hat insgesamt chemisch uneinheitliche Polymere zur Folge. Zu jeder Zeit entstehen neue Ketten, die dem aktuellen Konzentrationsverhältnis entsprechen. Dies wird in der sogenannten Copolymerisationsgleichung nach Lewis und Mayo¹⁰ ausgedrückt:

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]k_{AA}[P-A\bullet] + k_{BA}[P-B\bullet]}{[B]k_{BB}[P-B\bullet] + k_{AB}[P-A\bullet]} = \frac{[A](r_A[A] + [B])}{[B](r_B[B] + [A])} \quad (Gl. 11)$$

$$\text{oder} \quad \frac{d[A]}{d[B]} = \frac{1 + r_A \frac{[A]}{[B]}}{1 + r_B \frac{[B]}{[A]}} \quad (Gl. 12)$$

Sie gibt die differentielle Zusammensetzung $d[A]/d[B]$ des Copolymeren als Funktion des momentanen Konzentrationsverhältnisses $[A]/[B]$ in der Reaktionsmischung an.

2.2 Übersicht über kontrollierte Polymerisationen

2.2.1 Merkmale der lebenden Polymerisation

Zu den als „lebend“ bezeichneten Polymerisationen gehört die anionische Polymerisation. Sie wird durch Ionen initiiert und läuft nach dem Mechanismus einer Kettenreaktion ab. Es werden dabei sehr einheitliche Produkte erhalten. Kettenabbrüche erfolgen ausschließlich durch Stoffe, die mit dem aktiven Kettenende reagieren, wie z.B. Wasser, Säuren, Amine oder Verunreinigungen, und eine Ladungsübertragung möglich machen. Letzteres ist ein großer Nachteil der ionischen Polymerisation, da auf größte Reinheit der Monomere geachtet werden muss.

Die kontrollierte radikalische Polymerisation vereint in sich die Charakteristika der ionischen Polymerisation mit dem Vorteil der Unempfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen. Allerdings müssen Einschränkungen, wie z.B. Möglichkeit von Abbrüchen, hingenommen werden. Sie wird in der Literatur auch als „lebende“ oder „quasilebende“ Polymerisation bezeichnet, was kontrovers diskutiert wird.^{11,12}

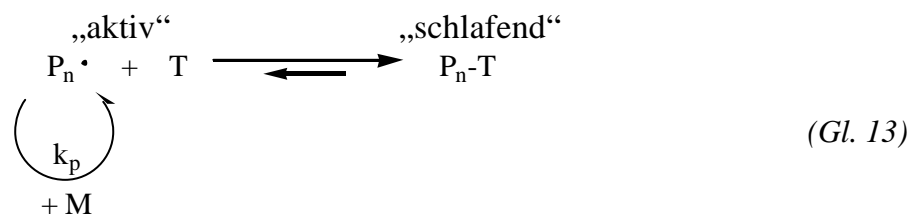
Die verschiedenen Methoden der kontrollierten radikalischen Polymerisationen sollen im Folgenden kurz skizziert und Gemeinsamkeiten herausgearbeitet werden.

2.2.2 Möglichkeiten der kontrollierten radikalischen Polymerisation

Wichtige Kriterien der kontrollierten radikalischen Polymerisation sind:

- Lineare Zunahme der Molmasse M_n mit steigendem Umsatz
- Polydispersität nimmt mit der Zeit ab und liegt unter $Pd = 1,5$
- Schnelles und gleichzeitiges Starten der Ketten
- Wachstumsgeschwindigkeit für alle Ketten gleich
- Geringe und vom Umsatz unabhängige Radikalkettenkonzentration

Allen Methoden gemein ist die reversible Terminierung der aktiven wachsenden Polymerradikale:



Das Prinzip dieses Gleichgewichtes wurde 1982 erstmals von Otsu et al. untersucht. Sie verwendeten Disulfide oder Phenylazotriphenylmethan als sogenannte „Iniferter“ Reagenzien, die als *Initiatoren*, als „Transfer“-Agens und als *Terminatoren* wirken.^{13,14} Heutzutage sind weiterentwickelte Methoden vorherrschend, die im Folgenden kurz erläutert werden sollen.

Die ATRP-Polymerisation (atom transfer radical polymerization) beruht auf dem Mechanismus der Atom Transfer Radikal Addition (ATRA)¹⁵ und wurde von Matyjaszewski et al. vorgestellt.^{16,17} In der Literatur werden die Polymerisationen mit Methacrylaten^{18, 19, 22, 23, 24}, Acrylaten²³, Acrylnitril, Styrol^{20, 25} und 4-Vinylpyridin beschrieben.

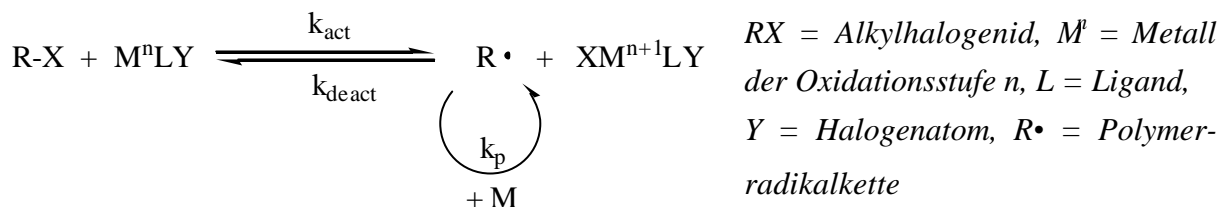


Abb. 1: Mechanismus der ATRP

Ausgenutzt wird der Transfer eines kontrollierenden Agens X (Chlor oder Brom) zwischen der aktiven Kette $R\bullet$ und einem komplexierten Übergangsmetallkation M^nLY . Der größte Nachteil der ATRP ist die Kontamination des Polymerproduktes mit Schwermetallen (Ru, Cu, Ni, Fe). Es ist auch möglich, multifunktionelle Alkylhalogenide einzusetzen, so dass die Bildung von in zwei Richtungen wachsenden linearen Ketten (bifunktionell)^{20,21,22}, sowie auch Sternen^{23,24,25} bzw. Kämmen^{23,24} (tri- und höherfunktionell) möglich ist (Abb. 2).²⁶

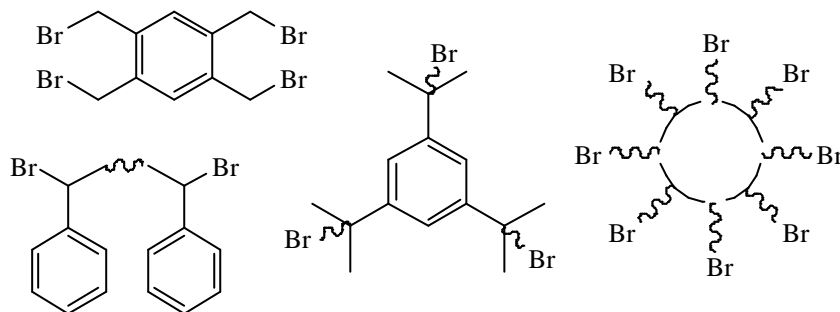


Abb. 2: Mögliche Strukturen multifunktioneller Ausgangssubstanzen für die ATRP

Die RAFT-Polymerisation (reversible addition fragmentation chain transfer) beruht auf der Radikalübertragungsreaktion organischer Schwefelverbindungen, wie z.B. Dithioester und Dithiocarbamate und wurde 1998 von Rizzardo et al. untersucht.^{27,28}

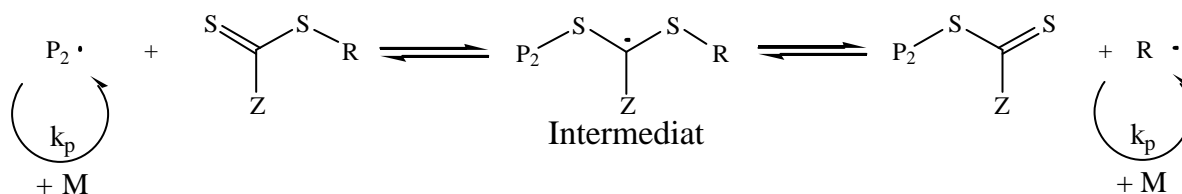


Abb. 3: RAFT-Mechanismus nach Rizzardo et al.^{27,28,29}

Die Initiierung erfolgt auf konventionellem Weg mittels Initiatoren oder thermischer Selbstinitiierung. Die gebildeten Radikale lagern sich an die C=S-Doppelbindung des RAFT-Reagenzes an, wodurch ein resonanzstabilisiertes Intermediatradikal entsteht. Es kommt zu einer Umlagerung, bei der die andere wachsende Kette freigesetzt wird. Um einen kontrollierten Verlauf zu gewährleisten, müssen die beiden Gruppen Z und R besonderen Anforderungen gerecht werden. Z muß die C=S-Doppelbindung aktivieren (z.B. Alkyl- oder Arylsubstituenten), während R eine gute Abgangsgruppe sein muß, bei der die Radikalfunktion stabilisiert wird (z.B. Cumylrest).²⁷ Mittels RAFT-Polymerisation ist die Polymerisation einer Vielzahl von Monomeren möglich²⁹, wie Acrylate (z.B. MA³⁰ und NAM.³¹) oder Methacrylate (z.B. MMA und BuMA²⁸), was als großer Vorteil gilt. Nachteil dieser Technik ist jedoch die durch die Schwefelverbindungen verursachte Farbigkeit und der schwefelige Geruch der Produkte. Durch Einsatz von multifunktionellen RAFT-Reagenzien sind auch hier verschiedenste Polymerstrukturen modellierbar.³² In der Literatur werden eine Vielzahl solcher Reagenzien eingesetzt, um z.B. lineare^{29,31}, Stern-^{29,33} oder Kamm-polymere³² herzustellen. In Abb. 4 sind beispielhaft einige von ihnen dargestellt.

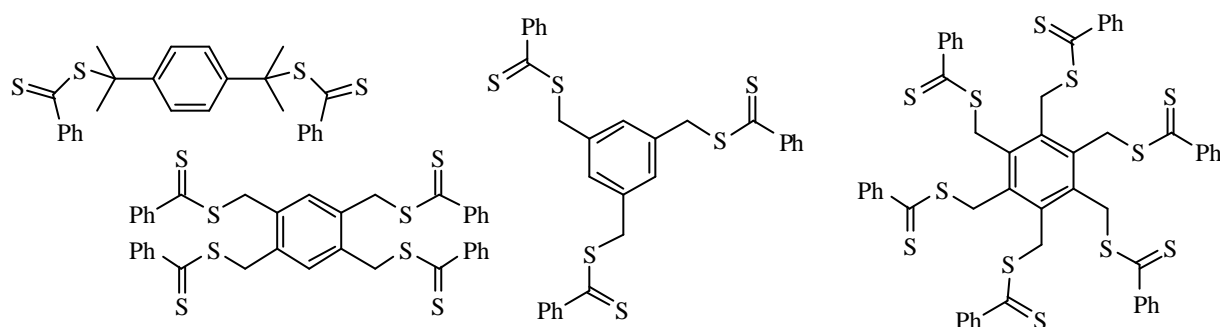


Abb. 4: Mögliche Strukturen multifunktioneller Reagenzien für die RAFT-Polymerisation

Die Stable Free Radical Polymerization (SFRP) bedient sich sogenannter stabiler Radikale, N-Oxylen oder auch Nitroxiden, um das in Gl. 13 dargestellte Gleichgewicht zu ermöglichen. Sie ist unempfindlich gegenüber Verunreinigungen und Feuchtigkeit und erscheint im Vergleich zu RAFT und ATRP als eine einfache und ökonomische Methode, die die Herstellung von Produkten ohne störende Schwermetallreste bzw. von nicht farbigen und nicht schwefelig riechenden Polymeren ermöglicht. Da sie Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist, soll sie im folgenden Kapitel 2.3 ausführlich diskutiert werden.

Neben diesen drei sehr bekannten Methoden sind weitere hier nur kurz genannte Methoden in der Literatur zu finden, die aber nur wenig verbreitet sind.

- Triazolinylnradikal-kontrollierte LRP: Triazolinylnradikale sind stabile Stickstoffradikale, die die radikalische Polymerisation in ähnlicher Weise beeinflussen, wie N-Oxyle. Durch den Zerfall des Radikals werden Initiatorradikale freigesetzt, die z.B. die fehlende Initiierung bei Methacrylaten ersetzen können und somit deren kontrollierte Polymerisation ermöglichen. Bisher wurden auf diese Weise Styrol und Methylmethacrylat kontrolliert polymerisiert.^{34,35,36,37,38}
- Iodid-Degenerative - Transfer-Polymerisation: Iodidverbindungen werden in der Polymerisation eingesetzt, wobei das Iodidatom als reversibles Terminierungsreagenz wirkt.³⁹
- Organotellur-kontrollierte Polymerisation (TERP): Der Einsatz von Ditelluriden bietet die Möglichkeit der Kontrolle durch reversible Terminierung mit Organotellur-Radikalen.^{40,41}
- Cobalt/Porphyrin Komplex-Mediated LRP: Cobaltalkyle können als Terminierungsreagenzien in der kontrollierten Polymerisation von Butyl- und Butylacrylat eingesetzt werden. Die reversible Terminierung erfolgt zwischen Co^{II} -Radikalen und Polymerradikalen.⁴²

2.3 Die N-Oxyl kontrollierte radikalische Polymerisation (SFRP)

N-Oxyle sind stabile Radikale, bekannt aus Untersuchungen als Radikalfänger oder Oxidationsmittel, die erstmals 1986 von Solomon et al.⁴³ in einer Terminierungsreaktion für eine kontrollierte radikalische Polymerisation erwähnt wurden. 1993 setzten Georges et al.⁴⁴ sie erfolgreich als Terminierungsreagenzien in der SFRP von Styrol ein. Seitdem wurden eine Reihe von weiteren Monomeren in der Homo- und Copolymerisation mit Styrol eingesetzt (s. Kapitel 2.3.1). N-Oxyle sind nicht in der Lage, Monomere zu initiieren.

2.3.1 Mechanismus und Kinetik

Die Initiierung der N-Oxyl kontrollierten radikalischen Polymerisation kann durch Einsatz von Initiatoren, wie z.B. AIBN oder BPO, durch thermische Selbstinitiierung oder durch Alkoxyamine erfolgen. Bei den beiden ersten Möglichkeiten muss das freie N-Oxyl noch hinzugegeben werden, während es im letzteren Fall kovalent, jedoch thermisch labil gebunden ist und erst während der Polymerisation freigesetzt wird.

Es bildet sich folgendes Gleichgewicht zwischen der terminierten „schlafenden“ Kette und den frei vorliegenden Radikalspezies aus, wobei das Gleichgewicht weit auf der terminierten Seite liegt:

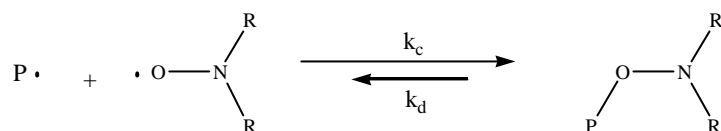


Abb. 5: Mechanismus der N-Oxyl kontrollierten radikalischen Polymerisation, SFRP

In den Anfängen wurde meist mit einem bimolekularen System aus 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-oxyl (TEMPO) **1** und BPO gearbeitet. TEMPO **1** ist ein kommerziell erhältliches Nitroxid, welches aufgrund seiner hohen thermischen Stabilität erfolgreich eingesetzt werden konnte.

Georges et al.^{44,45} erreichten bei der Polymerisation von Styrol mit dem System BPO/TEMPO sehr niedrige Polydispersitäten um 1,26. Es wurde in einer Vorreaktionsphase von 3,5 h bei 95 °C *in situ* ein Alkoxyamin gebildet, welches in der Hauptpolymerisationsphase dann die Polymerisation startete. Dabei wurde der von Rizzardo et al.⁵ erstmals beschriebene induzierte Zerfall des BPOs in Gegenwart von TEMPO untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass ein 1,3 facher Überschuss des N-Oxyls notwendig ist, um eine Kontrolle zu gewährleisten. Dies wurde in unserem Arbeitskreis von Han^{46,47}, Baumann^{48,49}, Butz^{50,51,71} und Baethge^{52,70} vertieft untersucht.

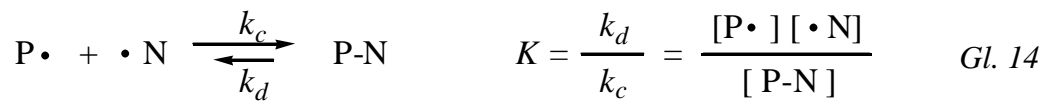
Die Möglichkeit der thermischen Selbstinitiierung besteht z.B. im Fall von Styrol.^{3,4} Hier werden die aus Styrol initiierten Radikale von TEMPO terminiert⁵³ und können kontrolliert wachsen.⁵⁴

Der Einsatz von Alkoxyaminen ist Gegenstand dieser Arbeit und wird in der aktuellen Literatur vorwiegend untersucht. Vorteil ist die hier eindeutig bekannte Stöchiometrie zwischen Terminator und initiiierendem Radikal, wodurch keine Induktionszeiten auftreten. Pionierarbeit leisteten Hawker et al.⁵⁵, die eine Reihe von Alkoxyaminen synthetisierten und in der kontrollierten radikalischen Polymerisation von Styrol bei 120 °C einsetzten.

Durch sogenannte „radical crossover“ Experimente konnten Hawker et al. zeigen, dass das N-Oxyl nicht fest an eine Polymerkette fixiert, sondern frei beweglich ist und von Kette zu Kette wandern kann.⁵⁶ Sie untersuchten dazu den Austausch von TEMPO und OH-TEMPO in der Styrolpolymerisation bei 125 °C.

Catala et al. fanden eine Unabhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Alkoxyaminkonzentration.^{57,58}

Fukuda et al.⁵⁹ erstellten ein kinetisches Modell, welches sowohl die thermische Initiierung als auch das Gleichgewicht zwischen aktiver und schlafender Kette berücksichtigt. R_i ist hierbei die Geschwindigkeit der thermischen Selbstinitiierung, k_d und k_c sind die beiden Geschwindigkeitskonstanten des reversiblen Gleichgewichtes und k_t ist die Geschwindigkeitskonstante der irreversiblen Abbruchsreaktionen. Grundvoraussetzung ist die frühzeitige Ausbildung eines stationären Zustandes der beiden Radikalkonzentrationen, auch Bodensteinsches Stationaritätsprinzip genannt, was aufgrund der Berücksichtigung der thermischen Selbstinitiierung angenommen werden kann.



$$\frac{d[P\cdot]}{dt} = R_i - k_t[P\cdot]^2 + k_d[P-N] - k_c[P\cdot][N\cdot] = 0 \quad Gl. 15$$

$$\frac{d[N\cdot]}{dt} = k_d[P-N] - k_c[P\cdot][N\cdot] = 0 \quad Gl. 16$$

Auflösen der Gln. 15 und 16 nach $[P\cdot]$ resultiert in

$$[P\cdot] = \sqrt{\frac{R_i}{k_t}} = \frac{K[P-N]}{[N\cdot]} \quad [N\cdot] = K \frac{[P-N]}{[P\cdot]} \quad Gl. 17$$

Die Konzentration der Radikalketten $[P\cdot]$ ist damit abhängig von der Initiierung neuer Ketten und deren Verbrauch durch Abbruchsreaktionen, während die Konzentration des freien N-Oxyls $[N\cdot]$ ausschließlich vom reversiblen Gleichgewicht bestimmt ist.

Mit Gl. 5 folgt

$$R_p = k_p[M]\sqrt{\frac{R_i}{k_t}} = k_p[M]\frac{K[P-N]}{[N\cdot]} \quad Gl. 18$$

Dabei wird die Abhängigkeit der thermischen Radikalbildung durch die N-Oxyl-Konzentration $[N\cdot]$ in der erweiterten Form der von Hamielec aufgestellten Gleichung berücksichtigt.⁵¹

$$\text{mit } R_i = (2 + f_1[N\cdot])k_{therm.}[M]^3 \quad (\text{erweiterte Hamielec-Gleichung}^{51,60}) \quad Gl. 19$$

Damit ist die für die SFRP gültige Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit (Gl. 18) unabhängig von der Nitroxidkonzentration und von der eingesetzten Alkoxyamin-konzentration, wie von Catala et al. gefunden.^{57,58}

Fukuda et al. zeigten, dass die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit der Geschwindigkeit der thermischen Selbstinitiierung entspricht, diese also eine wichtige Voraussetzung für das Ablaufen einer kontrollierten Polymerisation darstellt.^{58,61}

Mit der Synthese neuer Nitroxide und der damit einhergehenden Möglichkeit, auch Monomere mit einer – im Vergleich zu Styrol – geringeren thermischen Selbstinitiierung (z.B. Acrylate) N-Oxyl kontrolliert polymerisieren zu können, wurden kinetische Modelle erstellt, die das Fehlen der Selbstinitiierung berücksichtigen. Bei diesen Systemen wird der von Fischer et al. formulierte sogenannte „persistent radical effect“ (PRE) wirksam.^{62,63,64,65}

Bei einer Alkoxyamin kontrollierten radikalischen Polymerisation wird zunächst hauptsächlich das Alkoxyamin P-N dissoziieren, was eine Zunahme der Radikalkonzentrationen $[P\bullet]$ und $[N\bullet]$ zur Folge hat. Die Anreicherung der letzteren beeinflusst das Kombinations-Terminierungs-Gleichgewicht (Gl. 14), welches sich permanent in Richtung der terminierten Seite verschiebt; Abbruchsreaktionen zwischen zwei Radikalketten $P\bullet$ nehmen zu. Beides resultiert in einer verstärkten Zunahme von $[N\bullet]$ im Vergleich zu $[P\bullet]$. Die Radikalkettenkonzentration durchläuft nach nur wenigen Millisekunden ein Maximum, während die freie N-Oxyl-Konzentration weiter ansteigt. Bei der Abwesenheit von initiiierenden Substanzen entsteht so ein Quasi-Gleichgewicht (Gl. 14), welches weit auf der Seite der terminierten Spezies liegt. Der PRE ist somit ein rein kinetisches Phänomen, bei dem sich nach Fischer^{62,65} und Fukuda⁶⁶ folgende Ausdrücke für $[P\bullet]$ und $[N\bullet]$ ergeben:

$$[P\bullet] = \left(\frac{K[P-N]_0}{3k_t} \right)^{1/3} t^{-1/3} \quad \text{und} \quad [N\bullet] = \left(3k_t K^2 [P-N]_0^2 \right)^{1/3} t^{1/3} \quad \text{Gl. 20}$$

$$\ln \left(\frac{[M]_0}{[M]} \right) = \left(\frac{3k_p}{2} \right) \left(\frac{K[P-N]_0}{3k_t} \right)^{1/3} t^{2/3} \quad \text{Gl. 21}$$

Der Monomerverbrauch $\ln \{ [M]_0/[M] \}$ steigt mit der Reaktionszeit $t^{2/3}$ und zeigt zugleich eine Abhängigkeit von der Alkoxyaminkonzentration ($\sim [P-N]^{1/3}$). Nach Gl. 5 nimmt mit Sinken der Polymerradikalkonzentration auch die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit R_p ohne neu initiierte Radikale ($R_i = 0$) mit zunehmender Reaktionszeit mit $t^{-1/3}$ ab. Außerdem werden die quasi-lebenden Ketten zum Hauptprodukt $[P-N] \approx [P-N]_0$, wohingegen Abbruchsreaktionen (tote Ketten) zurückgedrängt werden. Der PRE führt unabhängig von der Initiierungsart immer zu der gleichen stationären Radikalkonzentration. Da Kettenlängenunabhängigkeit vorausgesetzt und die Bildung anderer, als durch Kombinationsabbrüche entstehender, Abbruchsprodukte vernachlässigt wird (ideale Kinetik), ist die Anwendbarkeit dieses kinetischen Modells zwar anerkannt, jedoch ist es experimentell meist nicht möglich, den Exponenten der Zeitabhängigkeit zu bestimmen. Die Kettenlängenunabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_d für die C-O-Bindungsdissoziation wird zudem zur Zeit noch kontrovers diskutiert. So fanden Veregin et al.⁶⁷ für polymere Spezies eine

wesentlich niedrigere Aktivierungsenergie als für niedermolekulare; Bon et al. jedoch fanden für beide Addukte ähnliche Aktivierungsenergien.⁶⁸

Nach Gl. 18 ist es möglich, die Polymerisationsgeschwindigkeit zu beeinflussen. Dies kann entweder durch Zugabe eines Initiators oder durch Absenken der Konzentration des freien N-Oxyls bewirkt werden. Die Zugabe eines Initiators, z.B. Dicumylperoxid (DCP) oder *t*-Butylhydroperoxid, führt zu einer deutlichen Steigerung der Geschwindigkeit (bis zu 3-fach) bei gleichzeitiger Beibehaltung⁶⁹ oder sogar Verbesserung^{70,71} der Kontrolle.

Eine andere Möglichkeit bietet der Zusatz von organischen Verbindungen wie z.B. Camphersulfonsäure (CSA) oder Essigsäureanhydrid (Ac_2O). Der Zusatz von 0,02 M oder weniger CSA bewirkt bei Georges et al.^{72,73} eine drastische Zunahme der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit ohne Erhöhung der Polydispersität, was durch Sinken der Konzentration des Nitroxids verursacht wird. Die Beschleunigung resultiert aus der Verschiebung des Gleichgewichts zur aktiven Seite. Außerdem finden Georges et al. für die Polymerisation von Styrol mit TEMPO in Gegenwart von CSA bei 130 °C eine Minimierung der thermischen Initiierung.⁷⁴ Auch der Einsatz von Ac_2O hat eine Erhöhung von R_p zur Folge, wie Hawker et al.⁷⁵ und Fukuda et al.⁷⁶ zeigten. UV-Vis-Messungen lassen darauf schließen, dass eine Acylierungsreaktion von Ac_2O mit TEMPO stattfindet und dadurch wie oben eine Verringerung der Nitroxidkonzentration hinter der Beschleunigung steht.^{49,77} Durch die Beschleunigung reduziert sich die Polymerisationszeit um ein Vielfaches, wodurch einheitlichere Produkte erhalten werden können.

Nebenreaktionen in der N-Oxyl kontrollierten Polymerisation

In den Anfängen der SFRP konnten mit TEMPO nur Homopolymerisationen von Styrol und Styrolderivaten⁴⁸, sowie einige Copolymerisationen von Styrol mit Monomeren wie z.B. Acrylaten^{78,79}, Methacrylaten⁷¹ oder Acrylnitril⁷⁷ kontrolliert durchgeführt werden. Mit Einführung der acyclischen Nitroxide wie TIPNO **2** und SG1 **3** war es auch möglich, z.B. Acrylate oder Isopren kontrolliert zu homopolymerisieren. Dabei ist es üblich, die Reaktion aufgrund der extrem hohen Wachstumsgeschwindigkeit zu retardieren, indem zusätzlich zum Alkoxyamin noch freies N-Oxyl (meist 5 mol%) pro Nitroxid-Funktionalität zugefügt wird. Zu Beginn der Reaktion, wenn noch nicht viel Nitroxid freigesetzt ist, würde es sonst zu unkontrolliertem Kettenwachstum kommen ($k_p \gg k_c$).^{128,157} Außerdem werden irreversible Abbruchsreaktionen zweier Radikalketten zurückgedrängt.

Methacrylate können bis heute nicht N-Oxyl kontrolliert homopolymerisiert werden. Hier findet eine irreversible Abbruchsreaktion statt, ähnlich der von Li et al.

beobachteten thermischen Zersetzung von Alkoxyaminen nach Abb. 6.⁸⁰ Georges et al.⁸¹ ermittelten hierzu eine Produktzusammensetzung nach 8 h bei 125 °C von 58,4 % restliches Alkoxyamin, 19,8 % Styrol und 16,3 % Hydroxylamin.

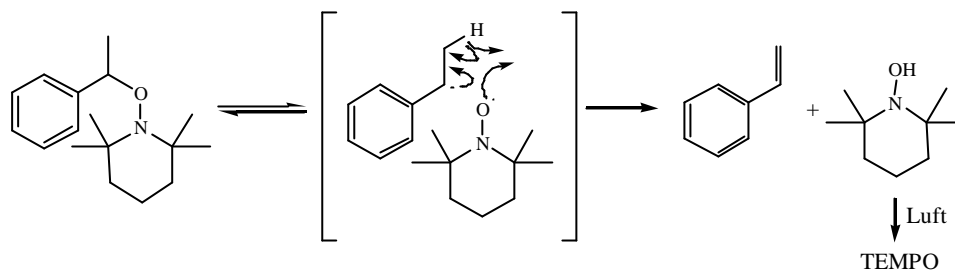


Abb. 6: Thermischer Zerfallsmechanismus von Alkoxyaminen nach Li et al.⁸⁰

Die bei Methacrylaten beobachtete β -Wasserstoff-Abstraktion findet nach folgendem Mechanismus statt (Abb. 7).

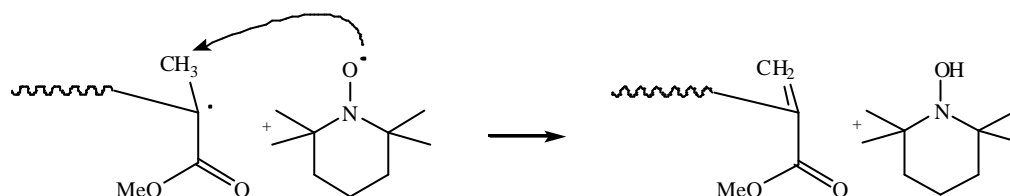


Abb. 7: Mechanismus der Disproportionierungsreaktion zwischen TEMPO und Polymethacrylaten

Diese Reaktion ist dermaßen bevorzugt, dass Homopolymerisationsversuche sehr schnell beendet sind und nur Oligomere erhalten werden.^{82,83,84} Fukuda et al.⁸⁵ untersuchten diesen Mechanismus auch bei TEMPO-terminiertem Polystyrol und fanden, dass nach 10 h bei 120 °C ca. 10 % der Ketten ω -ungesättigt sind. Ebenso untersuchten sie im Vergleich dazu auch niedermolekulare Spezies 2,2,6,6-Tetramethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin **9** und Benzoessäure-2-phenyl-2-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-yloxy)-ethylester **13** (s. Kap. 2.3.3) und fanden eine Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten in der Reihenfolge $k_{\text{dec}}(\mathbf{9}) > k_{\text{dec}}(\text{PS-TEMPO}) > k_{\text{dec}}(\mathbf{13})$.

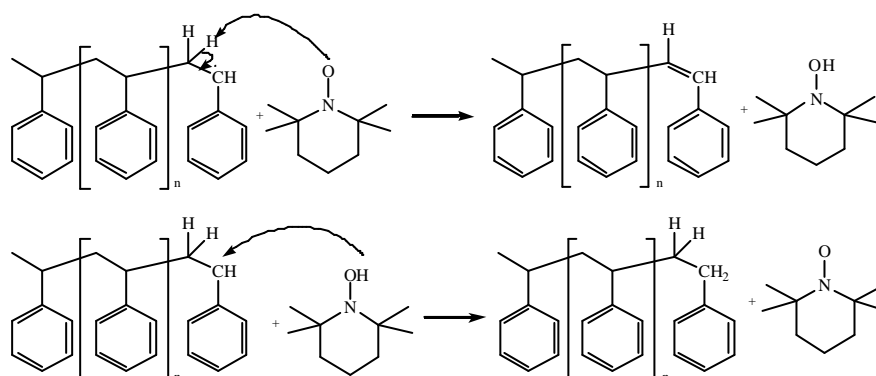
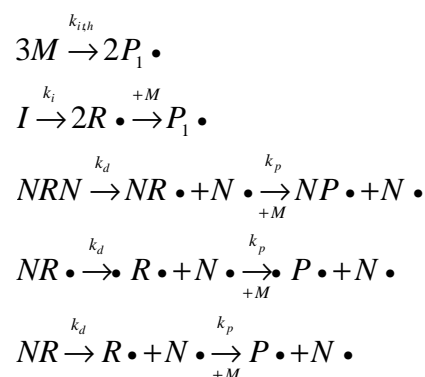


Abb. 8: Disproportionierungsreaktion bei Polystyrol mit TEMPO⁸⁵ und Retarderfunktion⁸⁶

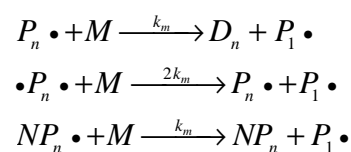
Die Carbonylgruppe in **13** hat einen deaktivierenden Effekt. Der Unterschied zwischen PS-TEMPO und **9** wird der unterschiedlichen Anzahl an β -Protonen, Lösungsmittelleffekten und der sterischen Schutzwirkung der PS-Kette zugeschrieben. Die gebildeten Hydroxylamine können als Retarder wirken, da sie durch Wasserstoffübertragung auf Radikale gesättigte Ketten erzeugen (Abb. 8).⁸⁶ Diese Reaktion ist jedoch umstritten.

Aufgrund der in der Literatur^{114,128,165} (Kap. 2.3.4) und in dieser Arbeit auftretenden Bimodalitäten der Molmassenverteilung bei multifunktionellen Alkoxyaminen stellten Drache et al. in unserem Arbeitskreis ein kinetisches Modell auf und führten computergestützte Simulationsversuche durch, die mit Ergebnissen der vorliegenden Arbeit verglichen wurden (Kap. 4.3).⁸⁷ Für die Styrolpolymerisation mit einem bifunktionellen Alkoxyamin NRN können folgende Initiierungs-, Wachstums- und Abbruchsreaktionen formuliert werden:

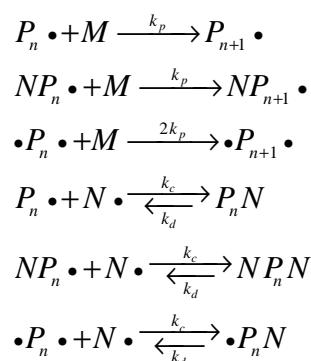
Initiierung:



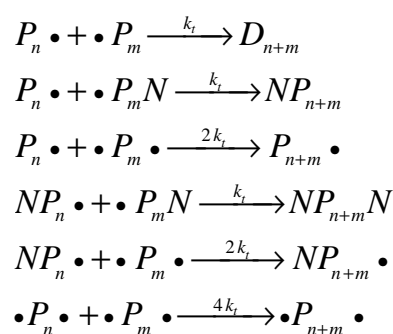
Transfer zum Monomer:



Wachstum und reversible Terminierung:



Irreversible Abbruchsreaktionen:



M Monomer, *I* Initiator, $P_1 \bullet$ neu initiierte Polymerkette, $R \bullet$ Initiatorradikal, NRN bifunktionelles Alkoxyamin, NR unifunktionelles Alkoxyamin, $N \bullet$ Nitroxid, *P* Polymer, *D* totes Polymer

Für trifunktionelle Alkoxyamine müssen weitere Kombinationsmöglichkeiten berücksichtigt werden, wodurch das Modell sehr komplex wird. Dies soll im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter betrachtet werden.

Durch die Simulationsversuche gestützt, können folgende Aussagen getroffen werden: Durch irreversible Kombinationsreaktionen der Radikalketten, die besonders bei höheren Umsätzen vermehrt stattfinden, entstehen höhermolekulare Kettenspezies. Diese und die normal durch Polymerisation entstandenen Polymerketten besitzen sehr unterschiedliche Molmassen, die eine bimodale Molmassenverteilungskurve hervorrufen. Mit Hilfe dieses Modells können die experimentellen Ergebnisse sehr gut nachvollzogen werden (s. Kap. 4.3).

2.3.2 Synthese von Nitroxiden und ihre Eigenschaften

Da von der Beschaffenheit und Stabilität der Nitroxide^{88,89,90} die Kontrollmöglichkeit der radikalischen Polymerisation abhängt, werden immer wieder Nitroxide mit neuartigen Strukturen synthetisiert und deren möglicher Einsatz in einer Polymerisation überprüft. Nitroxide sind stabile Verbindungen, deren ungepaartes Elektron über die N-O-Bindung delokalisiert wird (Abb. 9).

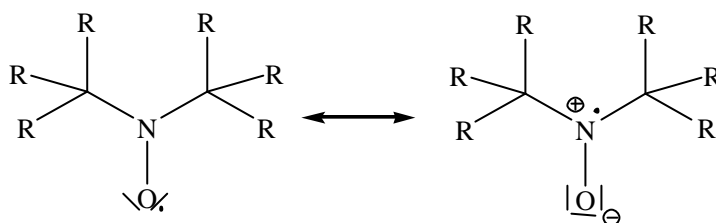


Abb. 9: Mesomere Grenzstrukturen der Nitroxide^{88,90}

Durch die hohe Stabilität können sie in reiner Form erhalten und isoliert, charakterisiert und aufbewahrt werden. Kommerziell sind so eine Reihe von Nitroxiden erhältlich, wobei TEMPO **1** eine führende Rolle einnimmt. Es sind sogar Strukturen möglich, die zwei oder mehr N-Oxyle in sich bergen.⁹¹ Nitroxide sind tief gefärbte Verbindungen, die fest, flüssig oder gasförmig vorliegen können. Die Farbe entsteht durch Elektronenübergänge und reicht von gelb, orange, rot bis hin zu blau.⁸⁸ Ihre radikalischen Eigenschaften behalten sie oft sogar bei chemischen Reaktionen. Eine Dimerisierung (endotherm) in Analogie zu Peroxiden ist unter normalen Bedingungen nicht möglich, konnte aber unter drastischen Bedingungen von Ingold et al.⁹² bei –100 bis –150 °C beobachtet werden.

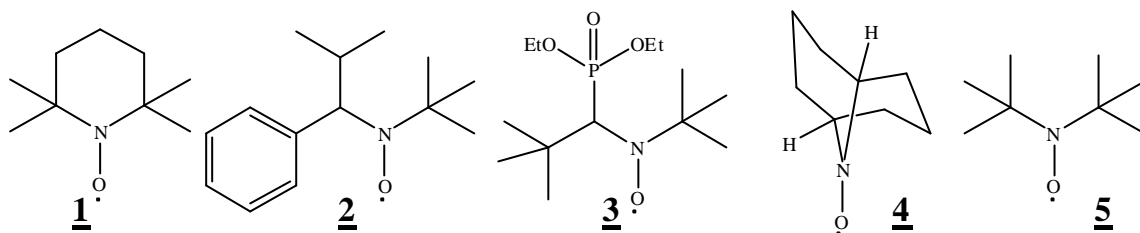


Abb. 10: Übersicht möglicher Nitroxide in der N-Oxyl kontrollierten radikalischen Polymerisation

Eine wesentliche strukturelle Anforderung und die damit verbundene Stabilität ist die generelle Abwesenheit eines Wasserstoffatoms am α -Kohlenstoffatom. Bei Nitroxiden mit α -H-Atom findet, abhängig vom Grad der Substituierung und vom Lösungsmittel, leicht eine Disproportionierungsreaktion (Abb. 11) statt, bei der ein Hydroxylamin und ein reaktives Nitron gebildet werden, die beide weitere Reaktionen eingehen können.⁹²

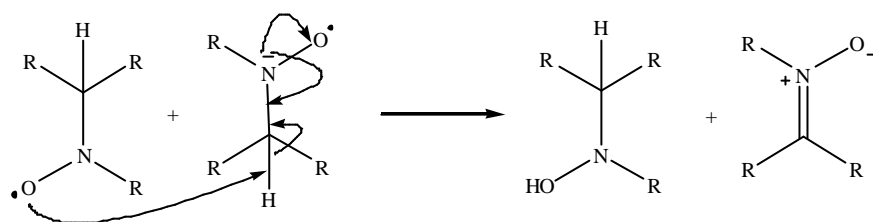


Abb. 11: Disproportionierung von N-Oxylen mit α -H-Atom in ein Hydroxylamin und ein Nitron⁹²

Um diese Reaktion zu verhindern, ist eine vollständige Substitution des α -C-Atoms nötig (z.B. TEMPO **1**). Eine andere Möglichkeit besteht in bicyclischen Nitroxiden (z.B. **4**), deren Nitroxidgruppen direkt an einem Brückenkopfkohlenstoffatom sitzt. Trotz der vorhandenen α -H-Atome findet aufgrund der Regel von Bredt keine Disproportionierung statt.^{93,94} Auch bei Nitroxiden mit sterisch sehr voluminösen Substituenten (z.B. 2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-3-azahexan-3-oxyl (TIPNO) **2**) oder Substituenten mit elektronischen Effekten (z.B. 2,2,5,5-Tetramethyl-4-diethylphosphono-3-azahexan-3-oxyl (SG1) **3**) kann die Disproportionierungsreaktion behindert sein. Diese Nitroxide sind offenkettiger Natur und werden als „Nitroxide der zweiten Generation“ bezeichnet. Sie ermöglichen die Kontrolle der Polymerisation anderer Monomere als Styrolerivate (Kapitel 2.3.1).

Die Nitroxidsynthese kann auf verschiedenen Wegen erfolgen:⁹⁵ Eine mögliche Reaktion ist die eines Nitrons mit einem Radikal oder einer Organometallverbindung⁹⁵ zum Nitroxid. Auf diesem Weg wurde TIPNO **2** erhalten, dessen Synthese kurz beschrieben werden soll, da diese Methode auch zur Synthese eines in dieser Arbeit

eingeführten neuen Nitroxids verwendet wurde. Synthetisiert wurde **2** erstmals von Hawker et al.¹⁵⁷ Aus Isobutyraldehyd und 2-Methyl-2-nitropropan entsteht im ersten Reaktionsschritt das Nitron **7**, das mit Phenylmagnesiumbromid und Luftsauerstoff zu TIPNO **2** weiterreagiert (Ausbeute: 60%). Durch Austausch der Substituenten an Aldehyd und Grignardreagenz sind weitere Strukturen erhältlich.^{96,97}

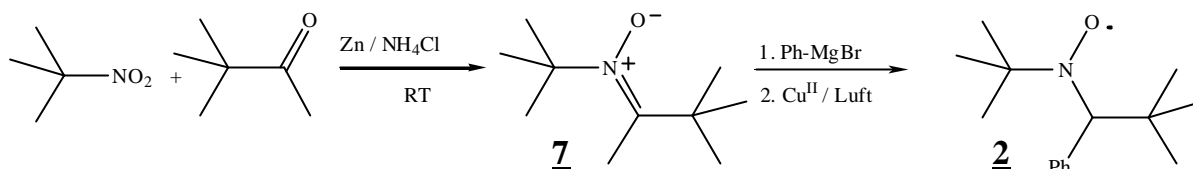


Abb. 12: Synthese von TIPNO **2** nach Hawker et al.¹⁵⁷

Eine Möglichkeit der Charakterisierung bietet die NMR-Spektroskopie. Mit Hilfe von zugesetztem Pentafluorphenylhydrazin ist es möglich, das Nitroxid, dessen ungepaartes Elektron bei der NMR-Messung zu einem stark verrauschten Signal führen würde, zum Hydroxylamin zu reduzieren.⁹⁸

Neue Forschung erfolgt auf dem Gebiet der Nitroxide, da ihre Strukturbeschaffenheit die Eigenschaften im Hinblick auf den Einsatz in der SFRP beeinflusst. So werden k_c und k_t der Homolyse des Alkoxyamins auch von der Art und Struktur des Nitroxids bestimmt. Dies soll in Kap. 2.3.5 näher erläutert werden.

2.3.3 Synthese von Alkoxyaminen und ihre Eigenschaften

Nun soll auf die Synthesemöglichkeiten für Alkoxyamine eingegangen werden, die ein Bestandteil dieser Arbeit sind. Sie beinhalten eine initiiierende (Alkylradikal) und eine terminierende (N-Oxyl) Einheit. Die Struktur von Alkoxyaminen (O,N,N-Triorgano-Hydroxylamine) sollte der kleinsten Polymereinheit gleichen, um eine gute Aussagekraft über die Bindungsenergien in der Polymerisation zu erhalten. Das Nitroxid kann an verschiedene Edukte gebunden sein, für Styrol wäre die kleinste Einheit die Ethylbenzolstruktur, welche in der Literatur auch meist benutzt wird. Das durch homolytische Spaltung der C-O-Bindung entstehende Radikal, sollte die Polymerisation initiieren können. Nach Abb. 5 entstehen immer eine stöchiometrisch gleiche Anzahl von Starterfragmenten und Terminatormolekülen, was einer guten Kontrolle entgegenkommt. Es muss hier nicht, wie bei BPO, ein Radikalausbeutefaktor berücksichtigt werden. Bei einer idealen Kontrolle sollte die Radikalkettenkonzentration somit gleich der Alkoxyaminkonzentration sein.

Ganz wesentlich ist das Vorhandensein einer α -Methylgruppe am Kohlenstoffatom, an dem auch das Nitroxid gebunden ist. So fanden Hawker et al. einen Verlust der

Kontrolle bei Polymerisationen von Styrol mit einem Alkoxyamin ohne α -Methylgruppe.⁵⁵ Sie zeigten mittels NMR-Spektroskopie, dass die Dissoziation ohne α -Methylgruppe wesentlich langsamer abläuft ($t_{1/2} = 150$ min bei $123\text{ }^{\circ}\text{C}$) als mit dieser ($t_{1/2} = 5\text{--}10$ min bei $123\text{ }^{\circ}\text{C}$). Dieses Ergebnis wird mit der geringen Stabilität des Benzylradikals erklärt. Durch den Einsatz von funktionalisierten Alkoxyaminen ist es möglich, funktionalisierte Polymere zu erhalten, deren funktionelle Gruppe am Kettenende für weitere Reaktionen, z.B. Kupplungen zu Blockcopolymeren, genutzt werden kann.

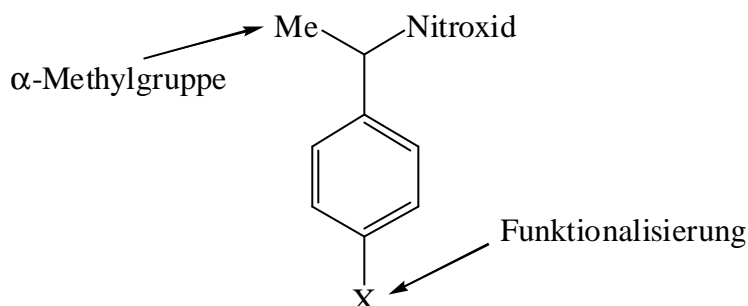


Abb. 13: Mögliche Struktur eines Alkoxyamins

In der Literatur⁹⁹ gibt es für Alkoxyamine eine Reihe von Herstellungsmöglichkeiten. Hier soll ausführlich nur auf die wichtigsten eingegangen werden, die sich in der SFRP durchgesetzt haben.

Alkylierung eines Hydroxylamins bzw. eines Nitroxid-Na-Salzes

Eine von Catala et al.^{57,58} und Hawker et al.⁵⁵ eingesetzte Methode geht von Di-*tert*-Butylnitroxid aus, welches mit Ascorbinsäure zum Hydroxylamin umgesetzt wird. Die anschließende Proton-Abspaltung mit NaH unter Ausbildung des Na-Salzes und dessen Reaktion mit α -Bromethylbenzol (hergestellt durch Bromierung von Ethylbenzol mit *N*-Bromsuccinimid) führt schließlich zum gewünschten Alkoxyamin **8**. Diese Reaktion ist besonders geeignet für multifunktionelle Alkoxyamine, da radikalische Nebenreaktionen ausgeschlossen sind. Catala et al. synthetisierten auf diesem Weg auch ein bifunktionelles Alkoxyamin (Kap. 2.3.4). Es werden relativ niedrige Ausbeuten um 30 % erhalten.

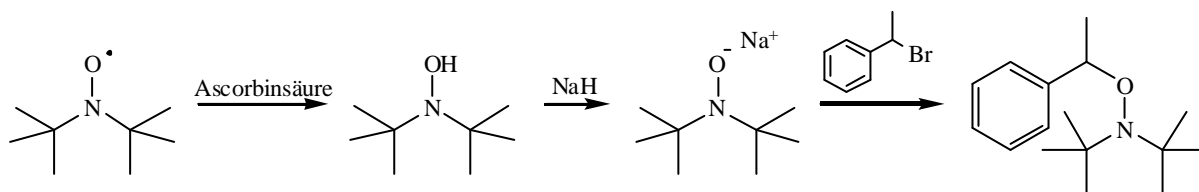


Abb. 14: Synthese eines Alkoxyamins durch Alkylierung eines Hydroxylamins^{55,57,58}

Reaktion einer Nitrosoverbindung mit einem Azo- oder Hydrazinderivat

Die Methode von Corey et al.¹⁰⁰ haben Studer et al.⁹⁷ dazu benutzt, um aus einer Hydrazin- und einer Nitrosoverbindung in einer Suspension von PbO_2 in Hexan bei Raumtemperatur das Alkoxyamin **10** herzustellen. Ähnliche Verbindungen nutzten auch Nesvadba et al., die statt der Hydrazin- eine Azoverbindung verwendeten.¹⁰¹ Die Ausbeuten sind mit 70 bzw. 50 % recht gut.

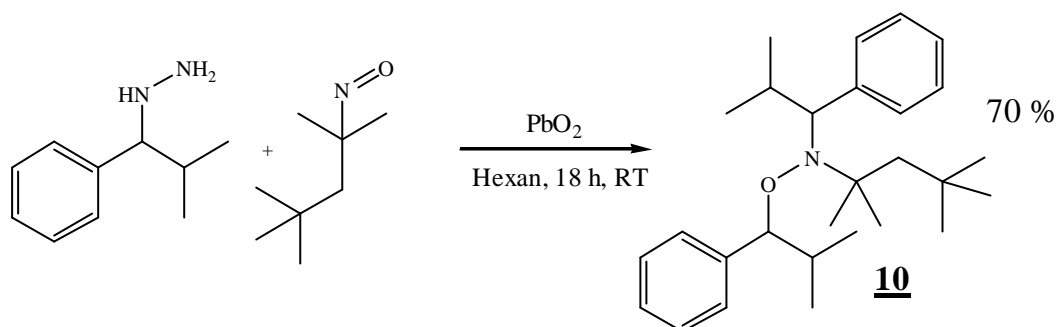


Abb. 15: Alkoxyaminsynthese aus Nitroso- und Hydrazinverbindung nach Studer et al.⁹⁷

Alkoxyamine durch Meisenheimer-Umlagerung

Ein in der Literatur nur einmal auftretender Reaktionsmechanismus macht sich die Meisenheimer-Umlagerung zu Nutze.¹⁰² Zunächst wird *N*-Allyl-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin **11** synthetisiert, welches mit *m*CPBA zum N-Oxid oxidiert wird und anschließend über eine Meisenheimer-Umlagerung zum gewünschten Alkoxyamin **12** reagiert. Der Mechanismus (konzertierte sigmatrope Umlagerung oder radikalischer Spaltungs-Rekombinations-Mechanismus) wird noch kontrovers diskutiert. Die Umsätze liegen zwischen 41 und 74 %.

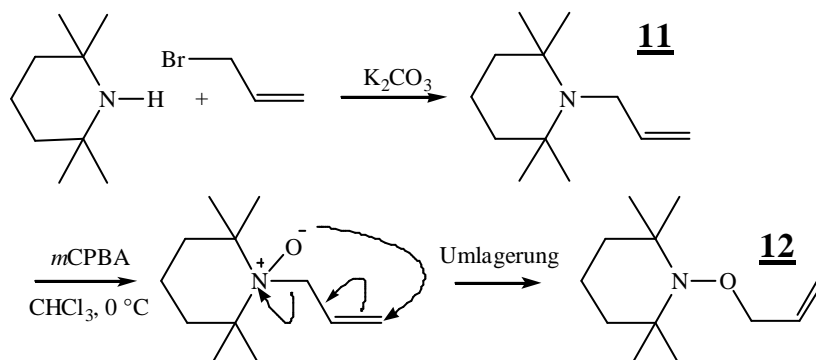


Abb. 16: Synthese von Alkoxyaminen über eine Meisenheimerumlagerung¹⁰²

Die Synthese von Alkoxyaminen durch Terminierung eines Kohlenstoffradikals mit Nitroxiden stellt die wichtigste Synthesemethode dar. Es gibt eine Reihe von unterschiedlichen Herangehensweisen, die im Folgenden betrachtet werden sollen.

Reaktionen von Styrol mit Initiatoren

In der Anfangszeit der SFRP wurden Initiator und NOxyl als Gemisch mit Styrol umgesetzt. Das Alkoxyamin wurde *in situ* in einer Vorreaktionsphase bei 80-95 °C hergestellt und konnte ohne Isolierung in der Polymerisation bei 125 °C eingesetzt werden. Hawker et al.^{55,103} setzten als Initiator BPO in Styrol als Lösungsmittel ein, das bei Wärmezufuhr zerfällt und sich an die Styrol-Doppelbindung addiert. Eine Reaktion eines Benzoyloxyradikals mit TEMPO ist zwar möglich, jedoch ist die Addition an Styrol bevorzugt, so dass bei 80-90 °C Alkoxyamin **13** entsteht (Ausbeute 20 % bzgl. TEMPO). Die direkte exotherme Reaktion von TEMPO mit BPO in Benzol bei Raumtemperatur führt zu **14** (Ausbeute: 97 %), das auch in der kontrollierten radikalischen Polymerisation von Styrol eingesetzt werden kann.¹⁰⁴

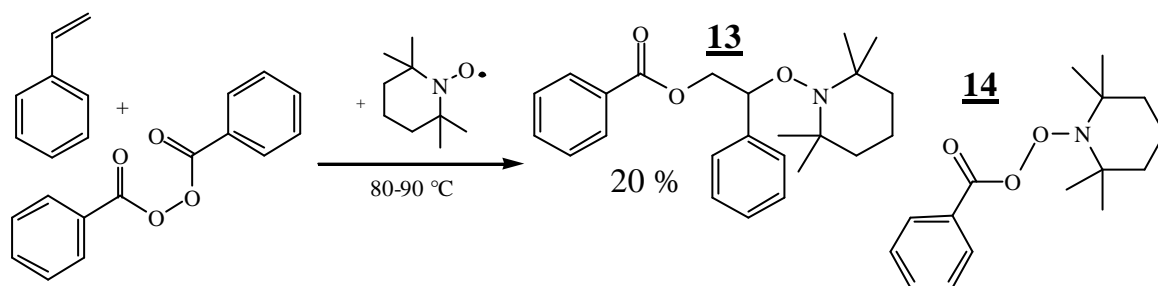


Abb. 17: Synthese von Alkoxyaminen aus Styrolderivaten mit Initiator in Gegenwart von TEMPO nach Hawker et al.^{55,103}

Neben BPO können auch Di-*tert*-Butylperoxid (DtBPO), Di-*tert*-Butylperoxyoxalat (DBPOX), *tert*-Butylhydroperoxid (*t*BHPO) und Diphenyldisulfid¹²⁶ verwendet werden, die unter Wärmezufuhr oder photochemisch zerfallen, wodurch auch labilere Verbindungen zugänglich sind. Die Ausbeuten sind mit 20-42 % sehr niedrig, was ein großer Nachteil dieser Reaktionen ist.

Außer der Möglichkeit, Styrolerivate zu verwenden, können auch Alkylbenzolderivate eingesetzt werden. Hier wird durch das Initiatorradikal **16** ein H-Atom aus der Methylengruppe abstrahiert und das entstehende Radikal wird vom Nitroxid zum Alkoxyamin **9** terminiert (Abb. 18 b). Hawker et al.⁵⁵ verwenden Ethylbenzol bzw. ein Ethylnaphthalinderivat zusammen mit DtBPO und TEMPO und erhalten eine Ausbeute von 27-32 %. Auch hier können z.B. *t*BHPO oder DBPOX **15** verwendet werden.

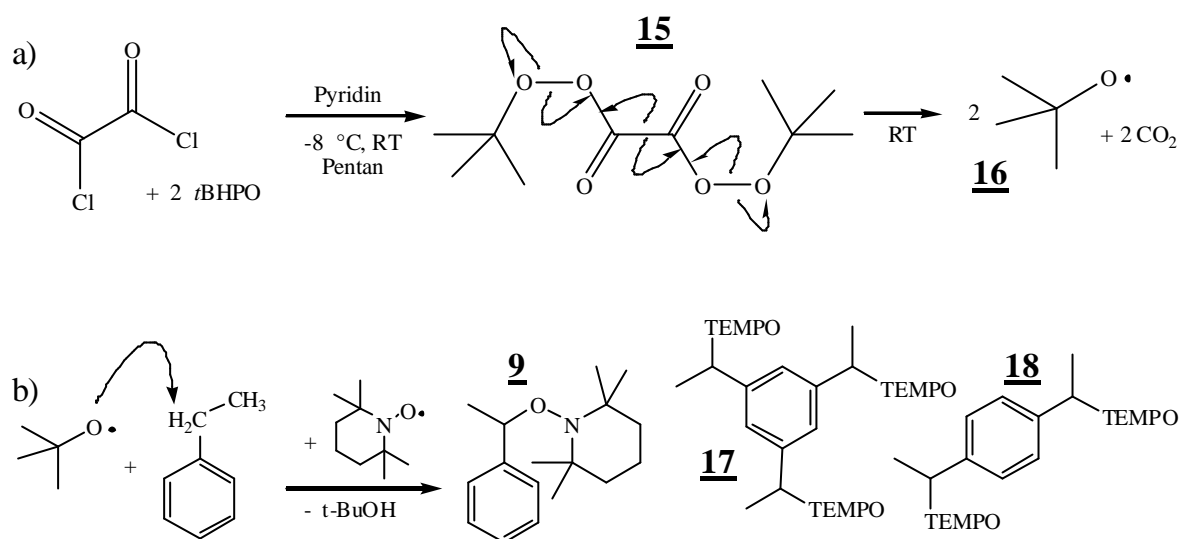


Abb. 18: a) DBPOX-Synthese nach Bartlett et al.¹¹⁵, b) Alkoxyaminsynthese durch H-Abstraktion aus Ethylbenzol

Letzteres wird in der vorliegenden Arbeit vorwiegend eingesetzt und ist auch in der Literatur^{105,106,107,108,109,110,111,112,113,114} ein oft verwendeter Initiator, dessen klarer Vorteil im Zerfall in Radikale **16** schon bei Raumtemperatur liegt, wodurch die Alkoxyaminsynthese bei Temperaturen um 35 °C möglich wird. Synthetisiert und untersucht wurde **15** zuerst von Bartlett et al., die bei -8 bis 0 °C Oxalylchlorid und *t*BHPO in Pentan in Gegenwart von Pyridin zur Reaktion brachten.¹¹⁵ Es entstand DBPOX **15** in Form von weißen, bei mechanischer Beanspruchung explosiven Kristallen in fast quantitativer Ausbeute (Abb. 19 a).

Die Synthese von bi- und multifunktionellen Alkoxyaminen auf diesem Weg wird kontrovers diskutiert. Li/Howell, die mit DBPO als Quelle für **16** arbeiten, erhalten zunächst kein bi- oder trifunktionelles Produkt **17**¹¹⁶, später jedoch sind sie in der Lage, mit einem sehr großen Überschuss an DBPO bei 110 °C das bifunktionelle Alkoxyamin **18** zu isolieren¹¹⁷. Am häufigsten werden multifunktionale Alkoxyamine jedoch durch Kupplung von funktionalisierten Alkoxyaminen hergestellt (s. Kapitel 2.3.4).^{112,113,114}

Azoverbindungen (z.B. AIBN, **19**) als Initiatoren erzeugen beim Zerfall ihrerseits bereits Kohlenstoffradikale, die durch Nitroxide unter Bildung von Alkoxyaminen **20** abgefangen werden.^{55,104}

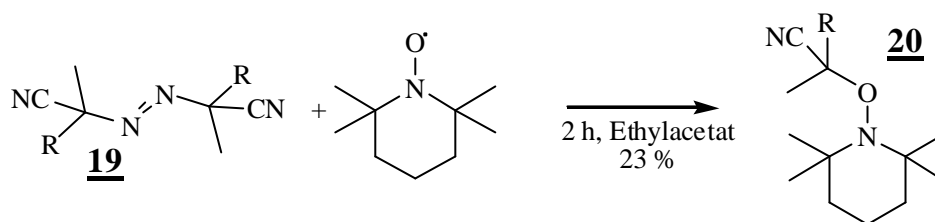


Abb. 19: Alkoxyamine **20** aus Azoverbindungen und Nitroxiden

Reaktion einer Grignardverbindung mit Nitroxiden

Eine weitere Variante von Hawker et al.⁵⁵ ist die Alkoxyaminbildung aus Grignardreagenz und Nitroxid. Jedoch ist dies nur bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ möglich. Außerdem muss mit 5 Äq. TEMPO ein doch recht hoher Überschuss eingesetzt werden bei einer Ausbeute von nur 45 %; höhere Temperaturen schmälern die Ausbeute noch mehr. Die Reaktion beruht auf einem Elektronen-Transfer-Prozess zwischen dem Carbanion und TEMPO, wodurch ein Kohlenstoffradikal entsteht, welches durch ein weiteres TEMPO terminiert wird und **9** entsteht.

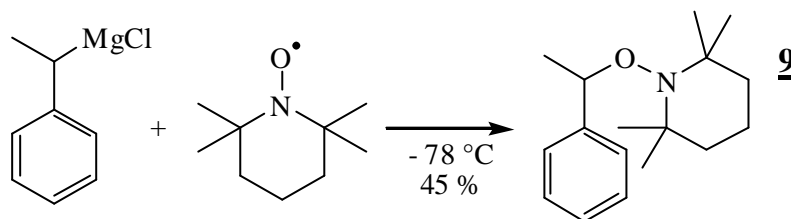


Abb. 20: Alkoxyaminsynthese aus Grignardreagenz und TEMPO nach Hawker et al.⁵⁵

Addition eines 1-Oxo-piperidinium-bromids an Styrol

Eine ausgefallene Methode wurde von Kobatake et al.¹¹⁸ veröffentlicht. Sie führen die Addition von 1-Oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidinium-bromid an Styrol durch. Dazu wird zunächst das Bromid aus TEMPO und Brom in CCl_4 hergestellt. Anschließend wird Styrol hinzugegeben und die Lösung 30 min bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Sie erhalten das Alkoxyamin **21** in 44 %iger Ausbeute. In ähnlicher Weise setzten sie auch das Chlorid ein. Es wird vermutet, dass das Bromid mit einer radikalischen Zwischenverbindung im Gleichgewicht steht; das entstehende Bromradikal addiert sich an die Doppelbindung des Styrols, TEMPO terminiert das entstehende Alkylradikal.

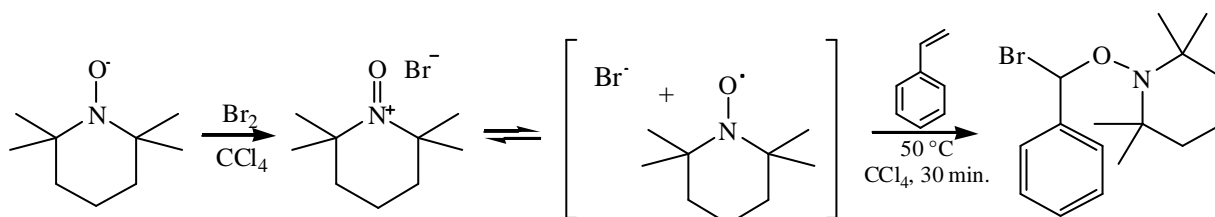


Abb. 21: Synthese eines Alkoxyamins nach Kobatake et al.¹¹⁸

Alkoxyaminsynthese mit ATRA

Matyjaszewski¹¹⁹ verwendet zur Alkoxyaminsynthese die atom transfer radical addition (ATRA). Er benutzt ein ATRP-Initiatorsystem, bei dem das Alkylbromid durch eine Redoxreaktion mit einem *in situ* gebildeten Cu^{I} -Komplex in ein Alkylradikal überführt wird, das durch ein Nitroxid terminiert wird. Bei einer Reaktionstemperatur von 75 °C wird nach 4 h eine Ausbeute von 94 % erhalten.

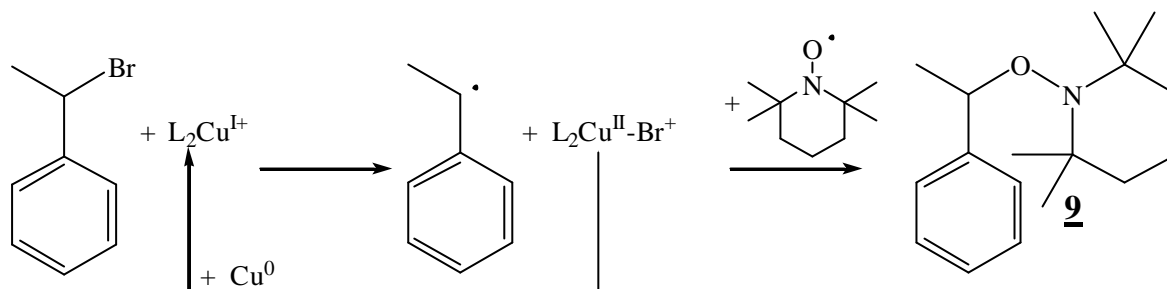


Abb. 22: Synthese von Alkoxyaminen aus Alkylbromiden mit der ATRA-Methode nach Matyjaszewski et al.¹¹⁹

Alkoxyaminsynthese unter Verwendung des Jacobsen-Katalysators

Eine von Dao et al.¹²² verwendete Methode nutzt die radikalische Zwischenverbindung die bei der Jacobsen-Katsuki-Epoxidierung noch kontrovers diskutiert, aber als wahrscheinlich angesehen wird.^{120,121} Die Reaktion findet bei Raumtemperatur statt und liefert relativ gute Ausbeuten von 57-75 %. Dao et al. setzen substituierte Styrole mit 1 Äq. DtBPO als Oxidationsmittel und 0,15 Äq. Jacobsen-Katalysator in einem 1:1 Toluol/Ethanol-Gemisch ein. TEMPO terminiert das entstehende Radikal und NaBH_4 zerstört das als Zwischenstufe postulierte Addukt reduktiv zum Alkoxyamin **22**. Das Oxidationsmittel wurde hinzugefügt, um den Katalysator in eine oxidierte Form umzuwandeln, was die Ausbeute von anfänglich 25 % auf 50 % steigerte. Eine weitere Optimierung dieser Synthese erfolgte durch die Erhöhung der Katalysatormenge von 0,05 auf 0,15 Äq. wodurch eine nochmalige Steigerung der Ausbeute auf letztlich 75 % erzielt werden konnte.

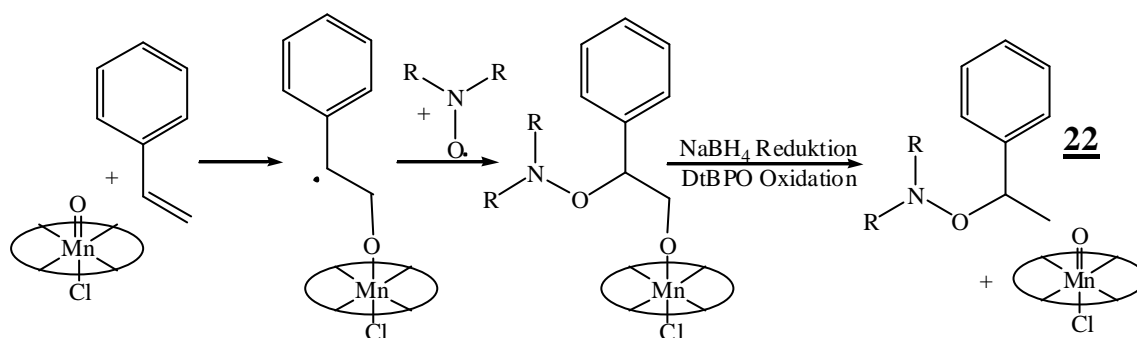


Abb. 23: Postulierter Reaktionsmechanismus für die Mn-Salen-Chlorid-katalysierte Alkoxyaminsynthese nach Dao et al.¹²²

Auch eine Reihe anderer Arbeitsgruppen nutzen diese milde Methode.^{123,124,157,159} Bothe et al.¹⁵⁹ aus unserem Arbeitskreis und Braslau et al.¹²⁴ verwenden einen abgewandelten Mn-Katalysator **23**, der wesentlich günstiger in der Herstellung und im Hinblick auf die Alkoxyamin-synthese genauso effektiv ist. Bothe et al. verwendeten 1 Äq. Salen (aus Kondensation von Salicylaldehyd mit Ethylendiamin) und 2 Äq. Manganacetat in Methanol. Nach Zugabe von NaCl und Oxidation mit Luftsauerstoff wird der zunächst gebildete Mn^(II)-Salen-Komplex in Mn^(III)-Salen-Chlorid **23** umgewandelt, das als Produkt ausfällt.

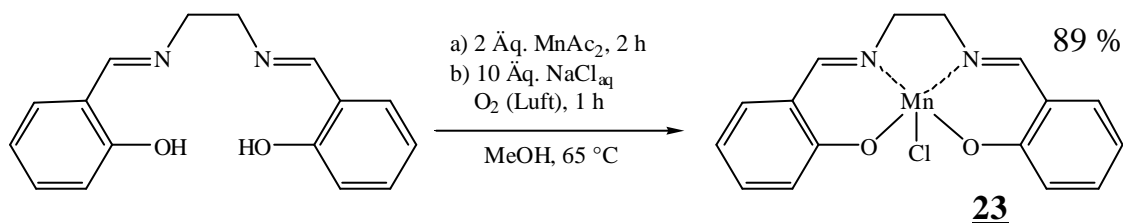


Abb. 24: Darstellung des Mn(III)Salen-Katalysators nach Bothe et al.¹⁵⁹

Alkoxyaminsynthese mit Hilfe von Hydrazin/PbO₂

Braslau et al.^{125,126} beschreiten einen ähnlichen Syntheseweg wie Studer et al.⁹⁷ (s.o.). Ausgegangen wird von einem Alkylhalogenid, das unter Einwirkung von Ultraschall mit 10 Äq. rauchendem wasserfreien Hydrazin unter Bildung von Alkylhydrazin reagiert. Letzteres wird bei -78 °C in Toluol mit PbO₂ zersetzt, und das intermediär gebildete Radikal wird in Anwesenheit von Nitroxid terminiert. Es werden zum Teil sehr gute Ausbeuten von bis zu 100 % erhalten.

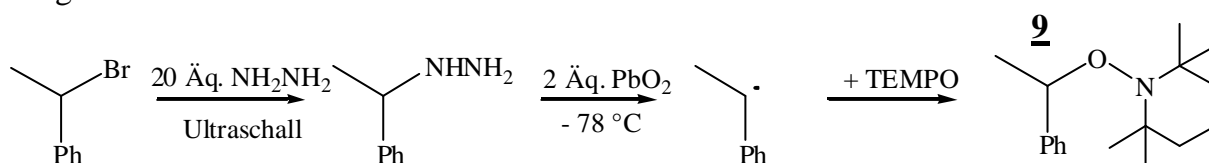


Abb. 25: Alkoxyamine aus Alkylhalogeniden in Gegenwart von Hydrazin und PbO₂ nach Braslau et al.^{125,126}

Alkoxyaminsynthese durch Oxidation eines Carbanions mit Cu^{II} - oder Fe^{II} -Salzen

Braslau et al.¹²⁶ synthetisierten in moderaten Ausbeuten Alkoxyamine auf Basis von Propionsäure-*tert*-butylester. Diesen setzten sie mit Li-diisopropylamid (LDA) und CuCl_2 bei -78°C in Gegenwart von TEMPO zum Alkoxyamin **24** um (Abb. 26). Ebenso setzten sie Isobuttersäuremethylester um und erhielten Alkoxyamin **25** auf Basis von Methylmethacrylat.

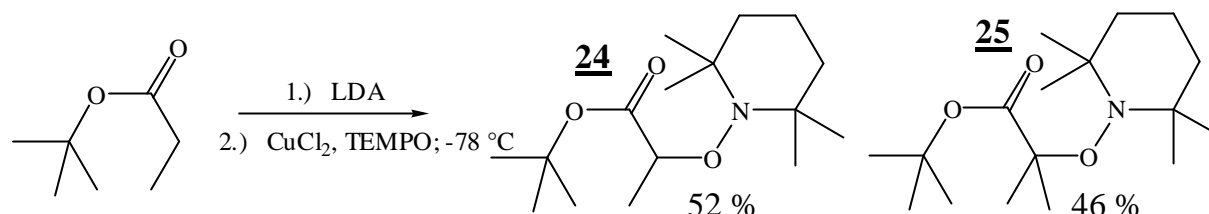


Abb. 26: Alkoxyaminsynthese mit LDA und CuCl_2 nach Braslau et al.¹²⁶

Alkoxyamine durch Reaktion von Alkylhalogeniden nach der „Eisen-Methode“

Braslau et al.¹²⁶ bedienen sich der „Eisen-Methode“, bei der ein Alkylhalogenid mit Cyclopentadienyleisen-dicarbonyl Dimer („Fp“-Dimer) in einer methanolischen Suspension umgesetzt wird. Durch Bestrahlung wird eine intermediär gebildete Eisenorganische Verbindung in ein Radikal überführt, welches in Gegenwart von TEMPO zu **9** abgefangen wird.

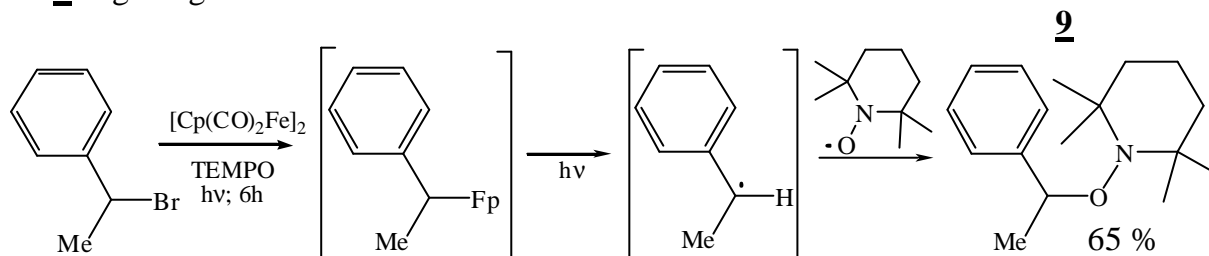


Abb. 27: Alkoxyaminsynthese nach Braslau et al.¹²⁶ nach der „Eisen-Methode“

Alkoxyaminsynthese mit Ferrocenium-hexafluorophosphat

Jahn¹²⁷ setzte unterschiedliche Carbonsäureester mit 1,3 Äq. LDA um. Die Oxidation des Carbanions zum Radikal gelang ihm mit Ferrocenium-hexafluorophosphat bei -78°C in Tetrahydrofuran. Die Radikale wurden mit 1,5 Äq. TEMPO zu **26** abgefangen. Je nach Carbonsäureester konnte er Ausbeuten von 42-95 % erreichen.

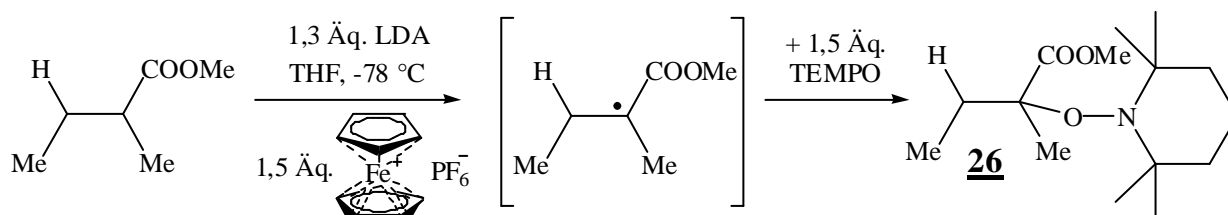


Abb. 28: Alkoxyaminsynthese in Gegenwart von Ferrocenium-Ionen nach Jahn¹²⁷

2.3.4 Synthese und Einsatz von multifunktionellen Alkoxyaminen

Nachdem die bekannten Synthesemethoden dargestellt wurden, soll nun auf multifunktionelle Alkoxyamine näher eingegangen werden, mit Hilfe derer sich die unterschiedlichsten Polymerstrukturen herstellen lassen. Unifunktionelle Alkoxyamine sind nur für lineare Polymere interessant. Für Blockcopolymere müssen sie in immer neuen Polymerisationen weiterpolymerisiert werden.¹⁵⁷ Mit bifunktionellen Alkoxyaminen^{57,113,117,159}, die zwei funktionelle Gruppen tragen, sind lineare Blockcopolymere zugänglich und dies in weniger Schritten als mit dem unifunktionellen Analogen, so ist ein ABA-Blockcopolymer in zwei Schritten herstellbar.^{128,129} Für die Synthese eines bifunktionellen Alkoxyamins nutzten Bothe et al.^{129,159} das Vorliegen von 1,2-Bis(4-vinylphenyl)ethan **27** (BVPE) in kristalliner Form aus, da das Alkoxyamin **28** so durch Umkristallisation in reiner Form isoliert werden kann. 4-Vinylbenzylchlorid wird dabei in einer Art Wurtzschen Synthese mit Magnesium zu **27** umgesetzt. Triebkraft dieser Reaktion ist die Bildung des Metallhalogenids aufgrund seiner hohen Gitterenergie. **27** wurde nach dem Mangan-Salen-Verfahren zu **28** umgesetzt.

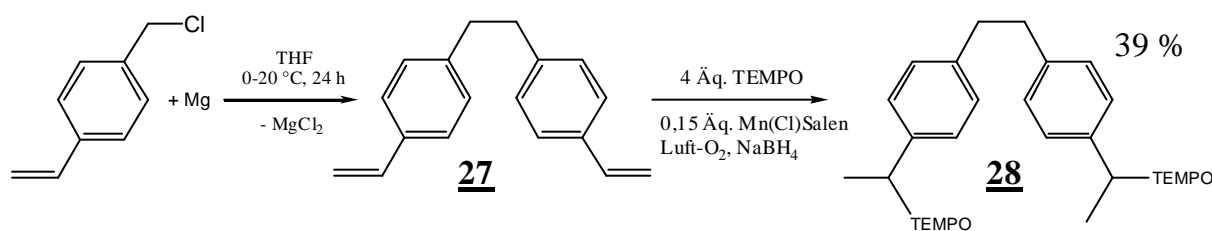


Abb. 29: Synthese von 1,2-Bis-(4-vinyl-phenyl)-ethan **27** (BVPE) aus 4-Vinylbenzylchlorid^{130,131} und anschließende Umsetzung mit Mn(Cl)salen **23** und TEMPO zu **28**¹⁵⁹

Auf gleiche Weise wurde auch das TIPNO-analoge Alkoxyamin mit einer Ausbeute von 79 % erhalten. Die Polymerisation von Styrol mit beiden Alkoxyaminen in unterschiedlicher Konzentration lieferte Polymere mit einer Polydispersität von PD = 1,12-1,4 und einer linearen Zunahme der Molmasse M_n mit dem Umsatz, was auf einen kontrollierten Verlauf hindeutet. Der Beweis der Bifunktionalität wurde zum einen mit der Betrachtung der Molmassenverteilungskurven erbracht, die schmal und symmetrisch waren und keinen Hinweis auf das Wachstum einer anderen Spezies gaben. Zum anderen zeigte die Übereinstimmung der experimentellen mit den theoretischen Molmassen und das erhaltene MALDI-ToF-Spektrum, dass die betrachtete bifunktionelle Spezies auch die initiiierende ist. Aus der Polymerisation von Styrol mit einem Gemisch aus uni- und bifunktionellem Alkoxyamin werden Polymere mit einer bimodalen Molmassenverteilung erhalten. Mit dem bifunktionellen TIPNO-

Alkoxyamin wurde zusätzlich noch *n*-Butylacrylat homopolymerisiert und die erhaltenen Polymere in einer Blockcopolymersation mit Styrol umgesetzt.

Li/Howell¹¹⁷ synthetisierten ein bifunktionelles Alkoxyamin **18** auf ähnliche Weise, wie auch die Alkoxyamine in dieser Arbeit hergestellt wurden. Ihnen gelang die Wasserstoff-Abstraktion aus *p*-Diethylbenzol mittels Einsatz eines großen Überschusses von DiBPO bei 110 °C (Abb. 30). Es werden allerdings keine genauen Synthese-anleitungen und Ausbeuten genannt. Sie polymerisieren Styrol mit **18** (6 und 12 mM) und einem unfunktionellen Analogen (12 und 24 mM) und erhalten für 12 mM Alkoxyamin Polydispersitäten von PD = 1,20-1,31 und einen gleichen M_n -Umsatz-Verlauf, was sie auf ein bifunktionelles Wachstum an beiden Seiten der Kette zurückführen. Ein trifunktionelles Alkoxyamin mittels H-Abstraktion herzustellen, gelang ihnen nicht.¹¹⁶

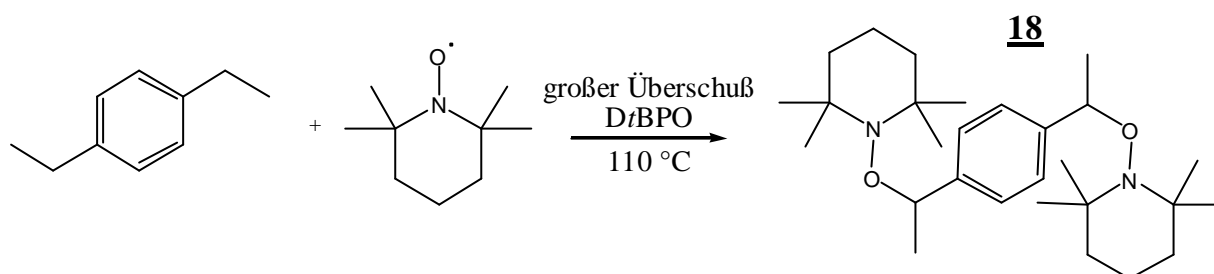


Abb. 30 : Synthese eines bifunktionellen Alkoxyamins **18** nach Li/Howell¹¹⁷

Catala et al.⁵⁷ erhielten ein bifunktionelles Alkoxyamin **48** aus der Reaktion von α,α' -Dibrom-1,4-diethylbenzol mit dem Natriumsalz des Di-*tert*-butylnitroxids (DBNO) in geringer Ausbeute. Die gute Übereinstimmung der experimentellen Molmassen aus der Styrolpolymerisation mit unterschiedlichen Alkoxyaminkonzentrationen bei 90 °C mit den theoretisch erwarteten wurde auf ein Wachstum aller initiiierenden Spezies zurückgeführt. Die mittels Elementaranalyse ermittelten Stickstoffanteile im Polymer wurden mit den theoretisch erwarteten verglichen und die gute Kongruenz als Beweis für zwei enthaltene Aminoxygruppen im Polymer angeführt.

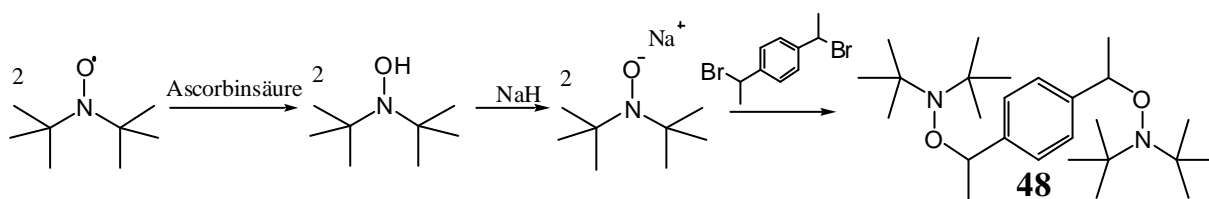


Abb. 31: Darstellung eines bifunktionellen Alkoxyamins **48** nach Catala et al.⁵⁷

Allen bisher beschriebenen Alkoxyaminsynthesen ist die Reaktion einer Verbindung (Radikal/Bromid) mit N-Oxylen gemein. Im folgenden soll auf diejenigen Synthesen eingegangen werden, die auf der Reaktionen von funktionalisierten

(unifunktionellen) Alkoxyaminen mit einem funktionalisierten „Zentralkmolekül“ beruhen („Core-first-Methode“).

Li et al. erhielten ein bifunktionelles Alkoxyamin **51** aus der Reaktion einer Azoverbindung **50** mit einem hydroxyfunktionalisierten unifunktionellen Alkoxyamin **49** mit einer Ausbeute von 28 %.¹³²

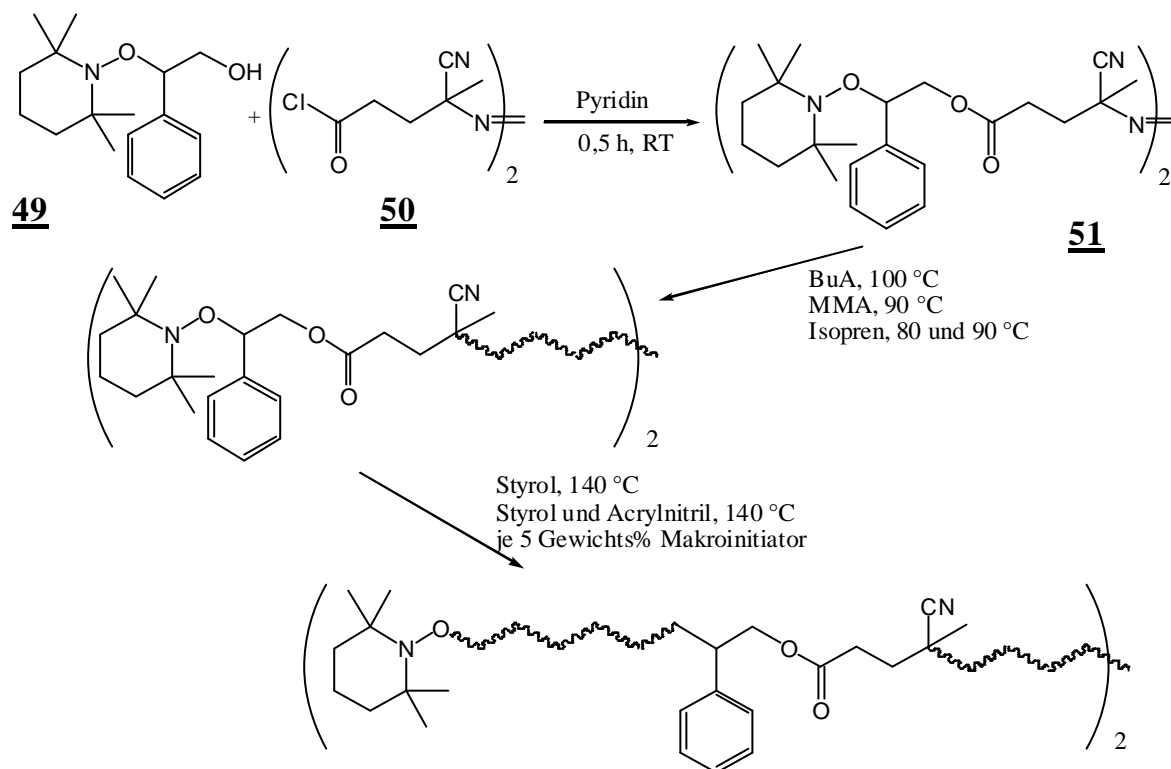


Abb. 32: Synthese von **51** und dessen Polymerisationsreaktionen nach Li et al.¹³²

Da der erste Schritt eine konventionelle Polymerisation darstellt, werden als Triblockcopolymerische Produkte mit relativ breiten, teilweise bimodalen Molmassenverteilungen erhalten ($P_d = 1,9-4,8$). Die recht aufwendige Herstellung und sehr geringe Ausbeute von **49** (19 % bzgl. TEMPO) und die doch recht geringe Ausbeute von **51** (28 %) stellen diese Synthese jedoch in Frage.

Auch die von Janda et al.¹³³ veröffentlichte Synthese geht von einer Reaktion einer Azoverbindung mit **49** aus. Sie verwenden jedoch anstatt des Säurechlorids die Säure oder den Mesitylester. Die Ausbeute von **52** ist wiederum sehr gering und beträgt, bzgl. TEMPO nur 22% bzw. 18 %. Polymerisationen werden nur kurz angesprochen, jedoch keine Ergebnisse veröffentlicht.



Abb. 33: Synthese von **52** nach Janda et al.¹³³

Robin et al.¹²⁸ synthetisierten mit SG1-terminiertes bifunktionelles Alkoxyamin **53**, das sie in der Polymerisation mit BuA (8,7 mM, und 5 mol% SG1 pro Funktionalität) und Styrol (17,8 mM) einsetzten. Sie erhielten Polymere mit einer Polydispersität PD = 1,36-1,38, die sie weiter einsetzten. Das bifunktionell terminierte PBuA wurde in einer weiteren Blockcopolymerisation mit Styrol umgesetzt.

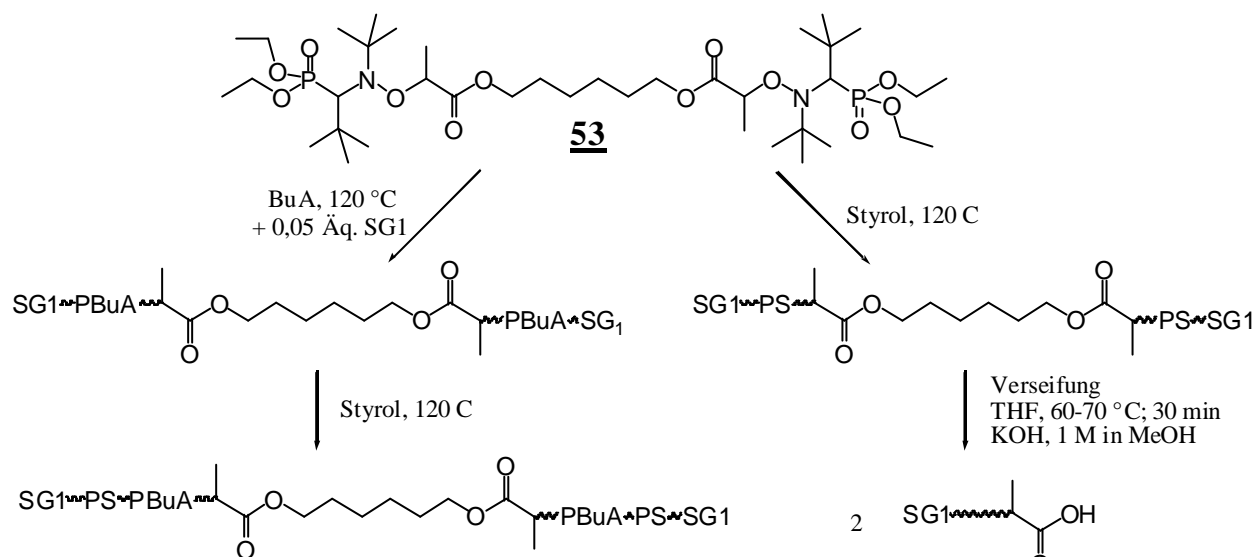


Abb. 34: Einsatz des bifunktionellen Alkoxyamins **53** mit SG1 nach Robin et al.¹²⁸

Die erhaltenen Molmassenverteilungen lassen auf vollständiges Wachstum der PBuA-Makroinitiatoren schließen. Die erhaltenen PS-Polymere wurden bei 60-70 °C mit einer methanolischen KOH-Lösung versetzt und so eine Verseifung der Estergruppen und damit eine Spaltung des Polymers erreicht. Die gespaltenen Ketten wiesen die Hälfte der Molmasse zum eingesetzten Produkt auf, womit das bifunktionelle Wachsen an beiden Kettenseiten bewiesen wurde. Des weiteren stimmten die experimentellen Molmassen sehr gut mit den theoretisch erwarteten überein, was zusätzlich als Bestätigung der Bifunktionalität gewertet wurde.

Li et al. konnten ein bifunktionelles Alkoxyamin **56** durch die Kupplungsreaktion eines zuvor hergestellten unifunktionellen Alkoxyamins **54** an Phosgen synthetisieren. **54** wurde aus einem funktionalisierten Ethylbenzolderivat mit DBPOX in Gegenwart

von TEMPO bei 55 °C erhalten. Die Esterfunktion wurde mit KOH zu **55** verseift, welches anschließend mit Phosgen zum bifunktionellen Alkoxyamin **56** umgesetzt wurde. Die Ausbeute insgesamt gesehen betrug 55 %.¹¹³

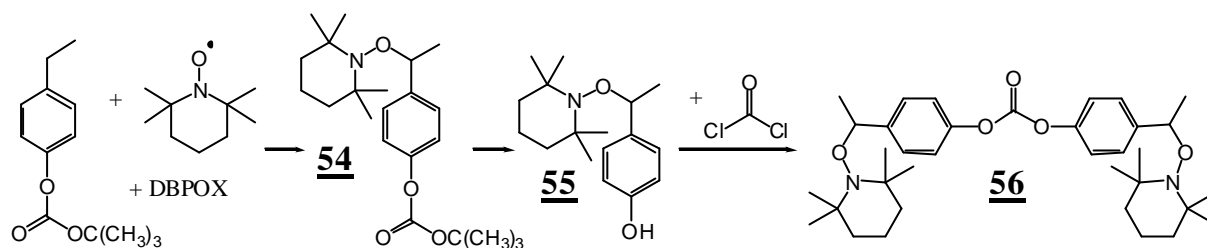


Abb. 35: Synthese eines bifunktionellen Alkoxyamins nach Li et al.¹¹³

Die Molmassen der Polymere aus der Polymerisation von Styrol mit **56** (je 60 mM bzgl. N-Oxyl) bei 140 °C waren doppelt so groß, wie die mit **55**, was als Hinweis auf das Wachsen an beiden Kettenseiten interpretiert wurde. Durch die anschließende Spaltung der Polymere mit **56** mit KOH wurden Polymere mit der halbierten Molmasse erhalten, was ebenfalls als Beweis der Bifunktionalität gedeutet wurde.

Alkoxyamine mit mehr als zwei Funktionen an einem Kern können für die Herstellung von Sternpolymeren verwendet werden. Trifunktionelle Alkoxyamine werden oft durch Kupplungsreaktionen hergestellt. Hawker synthetisierte das trifunktionelle Alkoxyamin **57**, indem er eine Veresterung zwischen 1,3,5-Benzoltricarbonsäurechlorid und 2-Phenyl-2-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-yloxy)-ethanol unifunktionellen Alkoxyamin (Ausbeute 17,4 % bzgl. TEMPO aus der Verseifung von **13** mit KOH) mit einer Alkoholgruppe durchführte (Abb. 36).^{134,135,136}

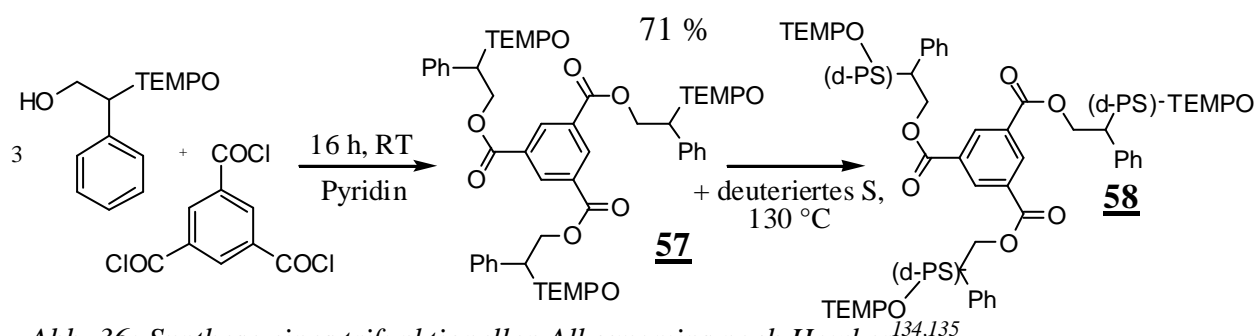


Abb. 36: Synthese eines trifunktionellen Alkoxyamins nach Hawker^{134,135}

Die Polymerisation von **57** mit Styrol bei 130 °C lieferte **58** mit drei Armen, welche durch die alkalische Verseifung mit KOH abgespalten wurden. Die Übereinstimmung der experimentell erhaltenen Molmassen des gespaltenen Polymers mit den theoretisch erwarteten wurde als Hinweis auf ein Wachstum an drei Reaktionszentren gedeutet. Ein Vergleich der NMR-Spektren von **57**, **58** und den gespaltenen Polymerarmen stützte die Annahme der Trifunktionalität.

Miura et al. verwendeten ebenfalls die „Core-first-Methode“. Sie erhielten **60** und **62** in 48 bzw. 33 %iger Ausbeute (22 bzw. 25 % bzgl. TEMPO) aus der Reaktion von **59** bzw. **61** mit 1,3,5-Tribrombenzol. Dabei legten sie Wert darauf, dass das trifunktionelle Alkoxyamin keine spaltbaren Gruppen beinhaltet. Auch bifunktioneller Alkoxyamine wurden auf diesem Weg synthetisiert. Sie polymerisierten Styrol mit jeweils 3 und 10 mM **60** bzw. **62** bei 120 °C und beobachteten ein lineares Umsatz-Zeit-Verhalten und linear mit dem Umsatz ansteigende Molmassen mit einer Polydispersität von $PD = 1,2-1,4$. Dabei stiegen Polydispersitäten im Fall von **60** ab einem Umsatz von 60 % wieder an, was darauf zurückgeführt wird, dass die enthaltenen Doppelbindungen mit in die Polymerisation eingebunden werden. Mit **62** wird dies nicht gefunden ($PD = 1,17-1,25$). Die Polymerisation von Styrol mit **62** und **9** als Gemisch liefert eine bimodale Molmassenverteilung deren Peakmolmassen sich um den Faktor drei unterscheiden. Dies wird als Beweis für das Wachstum aller drei Kettenenden gesehen.¹¹²

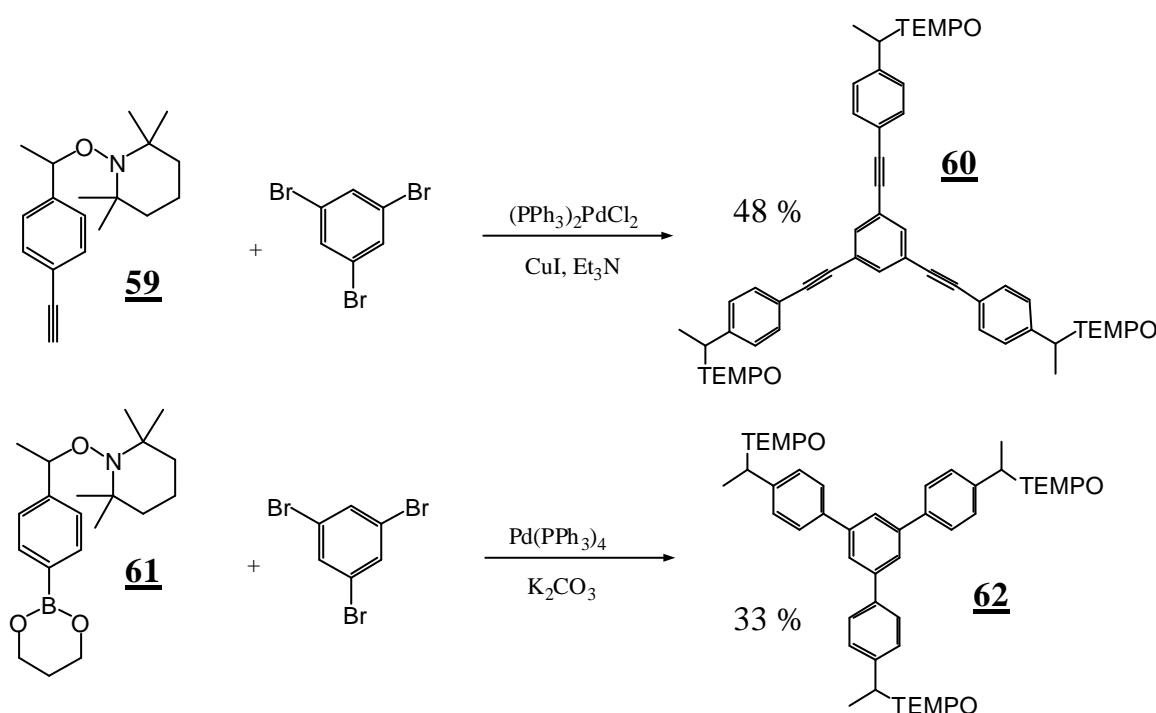


Abb. 37: Synthese zweier trifunktioneller Alkoxyamine **60** und **62** nach Miura et al.¹¹²

Gnanou et al.¹⁶⁵ verwendeten die von Matyjaszewski¹¹⁹ vorgestellte Methode (ATRA) für die Synthese eines trifunktionellen Alkoxyamins **63** mit SG1 **3** (Abb. 38).

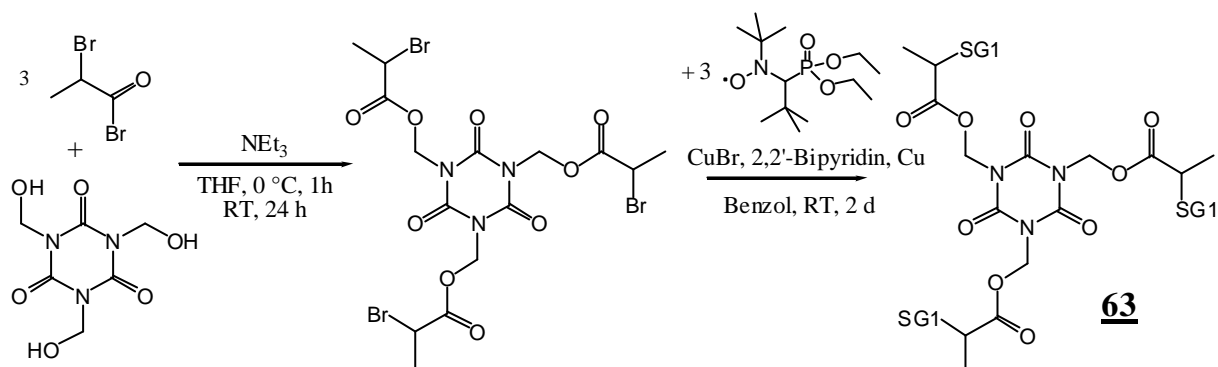


Abb. 38: Synthese von **63** mit der ATRA-Methode nach Gnanou et al.¹⁶⁵

Sie polymerisierten Styrol mit je 3,24, 6,05 und 12 mM **63** bei 120 °C. Für hohen Umsatz und gleichzeitig geringere Alkoxyaminkonzentration konnten sie eine Bimodalität der Molmassenverteilung feststellen, die sie auf Stern-Stern-Kupplung zurückführen. Die Hydrolyse führt zu Polymeren mit einer geringen Polydispersität, womit die Trifunktionalität und Stern-Stern-Kupplung bestätigt wurde. Eine geringere Temperatur (100 °C) und zusätzliches SG1 verringerten die Kupplungsreaktion, da die Bildung von thermisch initiierten Ketten reduziert wurde. Des weiteren wurde BuA bei 120 °C mit 5 mol% zusätzlichem SG1 pro Alkoxyaminfunktionalität polymerisiert und Polymere mit Polydispersitäten von PD = 1,09-1,42 je nach Alkoxyaminkonzentration erhalten. Bei der BuA-Polymerisation mit einer gleich großen Konzentration initiiender Spezies von uni- und trifunktionellem Alkoxyamin wurden für letzteres die dreifache Molmasse erhalten. Dieses Ergebnis wurde als zusätzliches Argument für die Trifunktionalität hervorgehoben.

Scrivanti et al.¹³⁷ nutzten ebenso organische Reaktionen, um tri- und hexafunktionelle Alkoxyamine herzustellen.

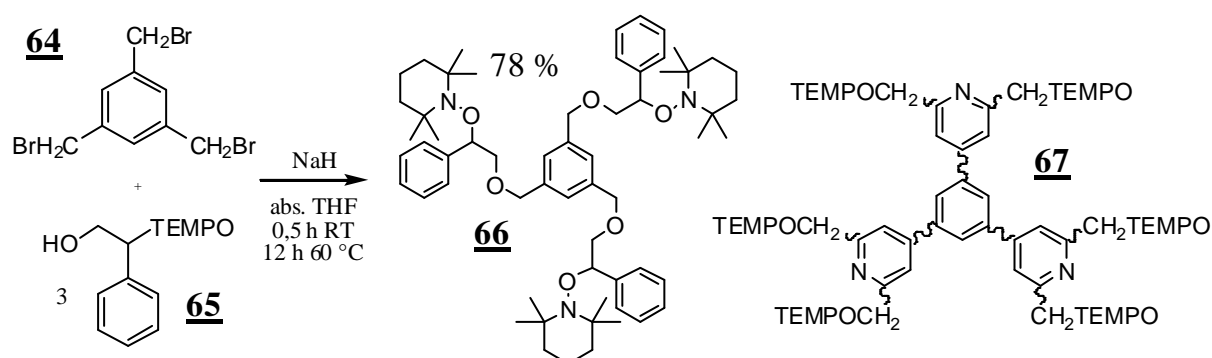


Abb. 39: Synthese eines trifunktionellen Alkoxyamins **66** aus 1,3,5-Tris(bromomethyl)benzol **64** und einem unifunktionellen Alkoxyamin **65** nach Scrivanti et al.¹³⁷

Sie setzten 1,3,5-Tris(brommethyl)benzol **64** und ein hexafunktionalisiertes Derivat mit einem hydroxyfunktionalisierten unifunktionellen Alkoxyamin **65** um und erhielten die gewünschten multifunktionellen Verbindungen **66** und **67** in respektabler Ausbeute (Abb. 39).

Die Polymerisation von Styrol wurde mit einer sehr hohen Konzentration von **66** und **67** (0,132 M) bei 125 °C (72 h) durchgeführt. Die erhaltenen Polymere hatten sehr niedrige Polydispersitäten $PD = 1,09$ bzw. $1,11$. Der Versuch der Spaltung der Etherbindung mit Trimethylsilyliodid bzw. Palladium-katalysierte Hydrierung misslang für **66**. Nur die Abspaltung von TEMPO gelang mit Zn/Essigsäure. Für die Polymere mit **67** hingegen konnten durch die Zugabe von Zn/Essigsäure eine deutliche Molmassenabnahme um den Faktor drei beobachtet werden, was auf die teilweise Abspaltung der drei Arme vom zentralen Benzolkern zurückgeführt wurde. Die Untersuchung dieser Polymere mit der GPC zeigte, dass ein Gemisch von abgespaltenen einzelnen Polymerketten, teilweise gespaltenem Produkt und noch unumgesetztem trifunktionellem Produkt vorlag.

Miura et al.¹¹⁴ erhalten **69** durch die in Abb. 40 gezeigte Kupplung eines unifunktionellen Alkoxyamins **68** an 3,5-Dihydroxybenzylalkohol und die Kupplung dieses Produktes an 1,3,5-Trihydroxybenzol. Die Synthese ist sehr aufwendig und in Bezug auf TEMPO wird nur eine Ausbeute von 3 % **68** erhalten, dessen Struktur mittels NMR und hochauflösender Massenspektroskopie nachgewiesen wird.

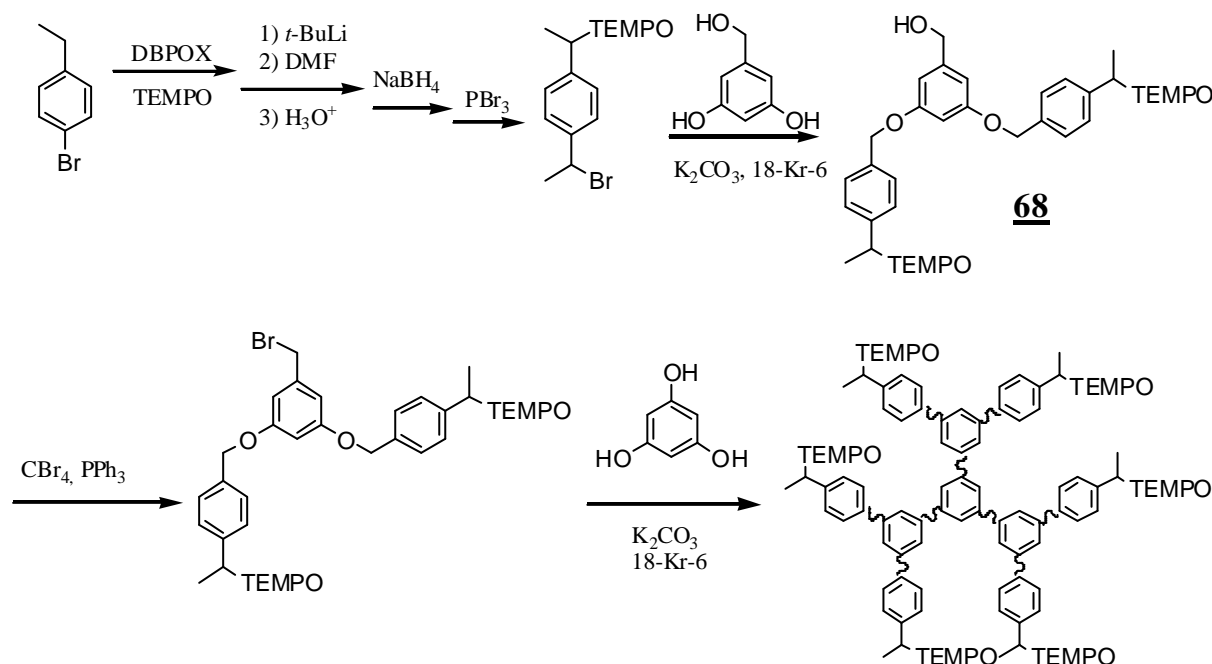


Abb. 40: Synthese eines hexafunktionellen Alkoxyamins **69** nach Miura et al.¹¹⁴

Aus der Polymerisation von Styrol mit 0,005 M **69** bei 120 °C werden Polymere erhalten, deren Molmassen linear mit dem Umsatz ansteigen. Die Polydispersitäten steigen bei höheren Umsätzen über 1,5 (1,59 bei 72 %), was aus der bi- bzw. trimodalen Molmassenverteilungskurve heraus als Folge von Kupplungsreaktionen interpretiert wird. So wird vermutet, dass aus der Kombination zweier Radikale ein Polymer mit 10 Armen und der doppelten Molmasse entsteht.

Beinhalten die Alkoxyamine noch polymerisierbare Doppelbindungen, so können sie z.B. mit Styrol copolymerisiert werden und in einem zweiten Schritt können Kammpolymerstrukturen erhalten werden.^{134,135}

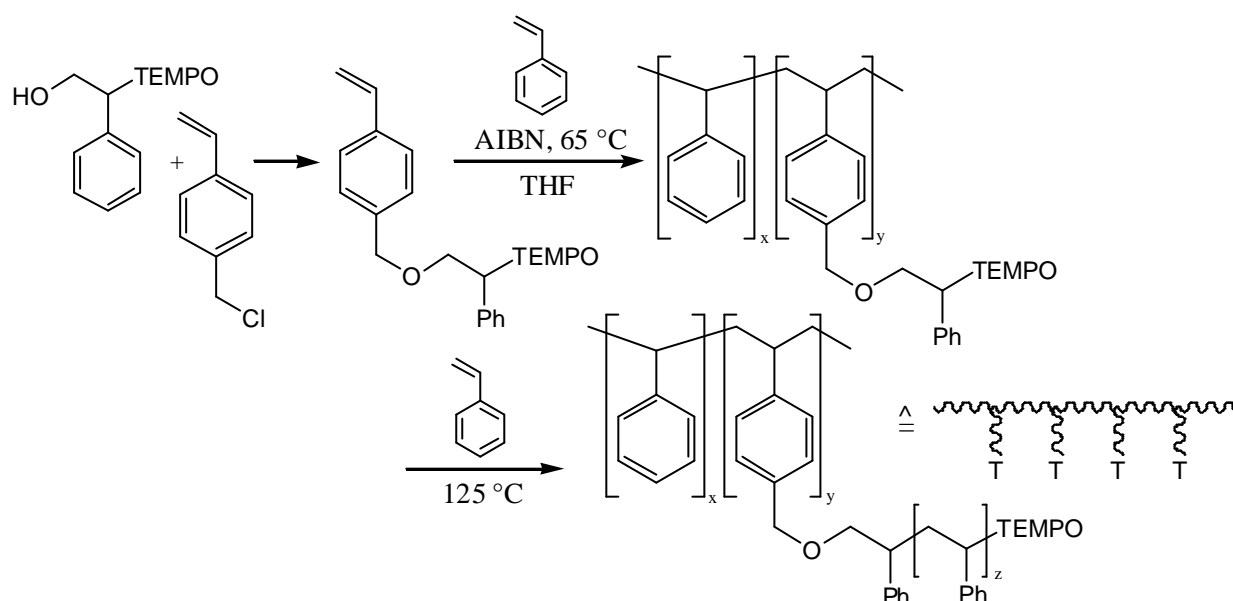


Abb. 41: Synthese von Kammpolymeren mit Alkoxyaminmonomeren nach Hawker et al.^{134,135}

Des weiteren führen eine Vielzahl von Reaktionsmöglichkeiten der Alkoxyamine zu Dendrimerstrukturen¹³⁵, hypervernetzten Strukturen¹³⁵ und anorganischen Oberflächenbeschichtungen.¹³⁸

Die meisten der vorgestellten Synthesen sind mit Nachteilen, wie z.B. geringen Umsätzen, hohen Synthesetemperaturen (dadurch Rückreaktion möglich¹¹⁶) oder sehr aufwendigen Arbeitsvorschriften (teilweise Mehrstufenreaktionen) verbunden. Aus diesem Grund wurde für diese Arbeit die Mn-katalysierte Synthesemethode und die in Kap. 2.3.3 vorgestellte Methode mit DBPOX als H-abstrahierendes Reagenz bei 25-35 °C ausgewählt. Beide Methoden können bei Raumtemperatur durchgeführt werden und lassen akzeptable Ausbeuten erwarten. Ein weiterer nennenswerter Vorteil ist, dass keine unter sauren oder basischen Bedingungen spaltbaren Gruppen in den Alkoxyaminen enthalten sind.

2.3.5 Beeinflussung der SFRP durch die Nitroxid- und Alkoxyaminstruktur

Ganz entscheidend für die Güte der Kontrolle einer Polymerisation ist die Molekülstruktur des Alkoxyamins – also die Stabilität des nach der Dissoziation der C-O-Bindung gebildeten Nitroxids und des Kohlenstoffradikals. Um eine niedrige Uneinheitlichkeit des Produktes zu erhalten, ist es notwendig, dass alle Ketten in einem möglichst kurzen Zeitraum gestartet werden. Wäre die C-O-Bindung thermisch zu stabil, würde die Homolyse im Vergleich zum Polymerwachstum zu langsam ablaufen. Als Folge könnten einige Polymere gleich zu Beginn sehr hohe Molmassen erreichen, während ein Teil des Alkoxyamins noch nicht zerfallen ist. Aus diesem Grund werden immer mehr Alkoxyamine synthetisiert, die schon bei niedriger Temperatur dissoziieren. Mulder et al.¹³⁹ und eine Reihe anderer Forschungsgruppen^{140,141} untersuchten für die Dissoziation von Alkoxyaminen mit unterschiedlichem Alkylrest R (R-TEMPO) die Temperaturabhängigkeit von k_d . Sie fanden eine mit zunehmender Substitution (primär < sekundär < tertiär) sinkende Bindungsdissoziationsenergie (BDE). Eine kleine Auswahl der für diese Arbeit relevanten Alkylreste ist in Tabelle 1 aufgeführt. Niedrigere BDE-Werte resultieren in höheren Polymerisationsgeschwindigkeiten.

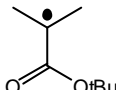
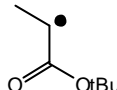
Tabelle 1: BDE der C-O-Bindungsspaltung bei Alkoxyaminen nach Mulder et al.¹³⁹

| Radikal R | | BDE der C-O-Bindung [kcal/mol] |
|----------------------------|--|-----------------------------------|
| Methyl | $\text{CH}_3\cdot$ | 47 |
| Benzyl | $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\cdot\text{H}_2$ | 32 |
| α -Phenylethyl (EB) | $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\cdot\text{HCH}_3$ | 30 |
| Cumyl (Cum) | $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\cdot(\text{CH}_3)_2$ | 26 |

Auf der Suche nach möglichst schnell und gleichzeitig zerfallenden unimolekularen Alkoxyaminen wurde gefunden, dass acyclische Nitroxide der zweiten Generation schneller dissoziieren und eine höhere Umsatzgeschwindigkeit der Polymerisation bewirken. Schon sehr früh in der Geschichte der SFRP zeigten Kazmaier et al.¹⁴², dass die Polymerisation mit DBNO **5** im Gegensatz zu **1** viel schneller abläuft, gleichzeitig aber durchaus eine niedrige Polydispersität erzielt wird. Die später entwickelten Nitroxide **2**¹⁵⁷ und **3**¹⁴⁹ zeigen ähnliche Effekte. Rizzardo et al.¹⁴³ fanden eine Erhöhung der Homolysegeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Struktur des Nitroxids in der Reihenfolge 1,3-Dihydroindol-N-Oxyl < C₆-Ring (z.B. TEMPO) < C₅-Ring < acyclisch (z.B. TIPNO) < C₇-Ring. Eine weitere Ringausdehnung zum 8-Ring hat kaum noch Änderungen zur Folge.¹⁴⁴ Genauere kinetische Untersuchungen folgten von Fischer et al.^{145,146} und Marque et al.^{147,148} Das von Fischer et al.

entwickelte Inkrementschema der Aktivierungsenergie E_A erlaubt die Abschätzung der Aktivierungsenergien der C-O-Bindungshomolyse der bekanntesten Alkoxyamine (Tabelle 2).

Tabelle 2: a) Aktivierungsenergien [kJ/mol] und Geschwindigkeitskonstanten [s^{-1}] bei 120 °C für die Dissoziation der C-O-Bindung und b) Inkrementschema auf Grundlage von Cumyl-TEMPO nach Fischer et al.¹⁴⁵ (TMIO = 1,1,3,3-Tetramethyl-isoindolin-2-oxyl)

| a) Nitroxid → Alkylrest ↓ | TEMPO <u>1</u> | TIPNO <u>2</u> | SG1 <u>3</u> | DBNO <u>5</u> |
|------------------------------|--|--|--|--|
| Benzyl- | $E_A = 145,7$ $k_d = 1,1 \cdot 10^{-5}$ | | | $E_A = 121,8$ $k_d = 1,4 \cdot 10^{-2}$ |
| Phenylethyl- | $E_A = 133,0$ $k_d = 5,2 \cdot 10^{-4}$ | $E_A = 129,6$ $k_d = 3,3 \cdot 10^{-3}$ | $E_A = 124,5$ $k_d = 5,5 \cdot 10^{-3}$ | $E_A = 136,4$ $k_d = 1,9 \cdot 10^{-4}$ |
| Cumyl- | $E_A = 115,7$ $k_d = 8,5 \cdot 10^{-2}$ | | | |
| b) TMIO | TEMPO <u>1</u> | TIPNO <u>2</u> | SG1 <u>3</u> | DBNO <u>5</u> |
| 3,2 | 0 | -3,4 | -9,6 | -10,5 |
| Cum | PEst  | Phenylethyl- | Eest-  | Benzyl- |
| 0 | 4,1 | 17 | 22,7 | 28,9 |

Sterisch voluminöse Substituenten, sowie Substituenten mit negativem induktiven Effekt wirken sich beschleunigend auf die Geschwindigkeit aus. So hat der Austausch der *tert*-Butylgruppe bei 2 gegen eine 1,1-Diethylpropylgruppe eine Abnahme der Aktivierungsenergie um 5 kJ/mol zur Folge.⁹⁷ Elektronenziehende Gruppen schwächen die C-O-Bindungsstärke, so dass eine Homolyse ebenfalls erleichtert wird. Dies kann sowohl bei SG1 3¹⁴⁹ als auch bei *N-tert*-Butyl-*N*-(1-*tert*-butyl-2-ethylsulfinyl)propylnitroxid (BESN)⁹⁶ beobachtet werden. Substituenten mit Hydroxyfunktion am Nitroxid erhöhen aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen die Geschwindigkeit der Homolyse, da das Nitroxid besser stabilisiert werden kann.¹²³ Versuche mit SG1^{150,151} sowie mit TIPNO und einem 7-Ring-Nitroxid¹⁵² zeigen, dass – nach Gleichung 21 – durchaus eine Abhängigkeit der Bruttogeschwindigkeit von der eingesetzten Alkoxyaminkonzentration bestehen kann. Je höher die Konzentration, desto höher ist auch die beobachtete Geschwindigkeit.

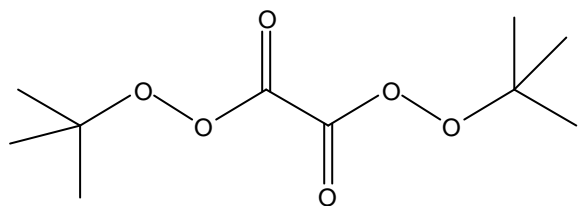
Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Dissoziation des unimolekularen Alkoxyamins durch sterische, polare und elektronische Einflüsse bestimmt wird.

3 Experimenteller Teil

3.1 Synthese der einzelnen Alkoxyamine, Nitroxide und anderer Reagenzien

Die Arbeitsvorschriften für die Synthese der in dieser Arbeit verwendeten Präparate sollen im folgenden näher beschrieben werden:

*Di-tert-butylperoxyoxalat (Ethandiperoxosäure-di-tert-butylester) **15**, (DBPOX)*¹¹⁵



$C_{10}H_{18}O_6$ $M_r = 234,24$

KM 8

Lagerung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$!

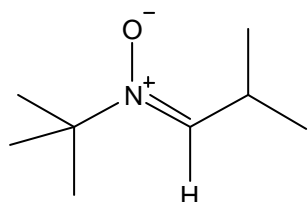
Eine Lösung von 18,2 ml *t*-Butylhydroperoxid (0,1 mol) (als 5,5 M Lösung

in Decan) und 7,91 g trockenem Pyridin (0,1 mol) in 100 ml trockenem Pentan wird in einem 250 ml Rundkolben mit Temperaturfühler vorgelegt und auf -10 bis $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. In diesem Temperaturbereich werden 6,347 g Oxalylchlorid (0,05 mol) in 50 ml trockenem Pentan aufgenommen und mit Hilfe eines Tropftrichters sehr langsam unter Rühren hinzuge tropft. Dabei fällt das Hydrochloridsalz des Pyridins aus. Da die Reaktion stark exotherm ist, muss für eine gute Kühlung während des Zutropfens gesorgt werden! Nach dem Zutropfen wird die Suspension auf RT erwärmt und nicht mehr gerührt. Die überstehende organische Phase wird abdekantiert und der übrig bleibende Feststoff in 100 ml destilliertem Wasser gelöst. Die wässrige Phase wird noch 3x mit 50 ml Pentan ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen 3 Tage im Kühlschrank bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufbewahrt, so dass DBPOX in weißen Kristallen auskristallisiert. Durch Abfiltrieren mit einem Büchner-Trichter unter Vakuum können die Peroxalatkristalle vorsichtig abgetrennt werden. Beim Umgang mit den trockenen Kristallen muß äußerste Vorsicht gelten! Bei mechanischer Beanspruchung sind sie explosiv und sollten nicht mit metallischen Gegenständen in Berührung kommen!

Ausbeute: 17,81 g (0,076 mol; 76 %) weiße Kristalle

Schmelzpunkt: $50-51\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Lit.¹¹⁵: $50-51\text{ }^{\circ}\text{C}$)

*N-tert-Butyl- α -isopropylnitron **7***¹⁵⁷



$C_8H_{17}NO$ $M_r = 143,23$

KM 77 / 98

25 g *tert*-Nitrobutan (242 mmol), 17,5 g Isobutyraldehyd (242

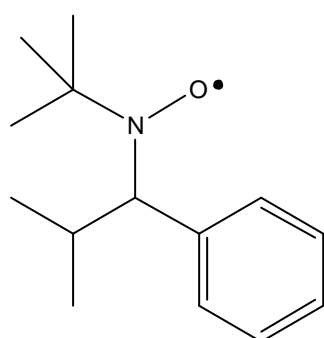
mmol) und 15 g NH_4Cl (280 mmol) werden in 500 ml destilliertem Wasser und 250 ml Diethylether gelöst und auf 0 °C gekühlt. Unter Beibehaltung dieser Temperatur werden unter turbulentem Rühren 65 g Zinkpulver (1 mol) in kleinen Portionen über ca. 1 h hinzugegeben. Der Ansatz wird über Nacht in einem großen Eisbad gerührt. Letzteres erwärmt sich in dieser Zeit auf RT. Der Feststoff wird mit Büchnertrichter und Saugflasche unter Vakuum abfiltriert und der Filterkuchen 3 × mit 150 ml Methanol gewaschen. Das vereinigte Filtrat wird mit 4 × 250 ml Dichlormethan extrahiert. Die Dichlormethanphase wird mit 300 ml Kochsalzlösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und an Rotationsverdampfer eingengt. Das erhaltene Rohprodukt wird aus Petrolether bei –30 °C im Kühlschrank auskristallisiert.

Ausbeute: 29,889 g (208,12 mmol; 86 %) farbloses bis leicht bläuliches Öl, das im Kühlschrank erstarrt.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) d 1,10 (d, 6H), 1,48 (s, 9H), 3,18 (m, 1H), 6,63 (d, 1H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3) d 18,81 (+), 25,82 (+), 27,85 (+), 68,64 (o), 139,65 (+)

2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-3-azahexan-3-oxyl 2, (TIPNO)¹⁵⁷



$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{NO}$ $M_r = 220,34$

KM 99 / 79

Lagerung bei –30 °C

12,049 g ausgeheizte Magnesiumspäne (0,5 mol) werden unter Stickstoffatmosphäre in 83 ml abs. Diethylether gegeben und 77,85 g Brombenzol (0,5 mol) in 83 ml abs.

Diethylether werden langsam hinzuge tropft. Nach

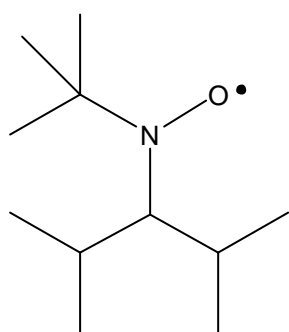
Anspringen der Grignardreaktion wird die Mischung unter Rühren so lange unter Rückfluss gekocht, bis das Magnesium gelöst ist. Diese Reaktionslösung mit Grignardreagenz wird bei 0 °C langsam zu einer Lösung von 29,885 g *N-tert*-Butyl- α -isopropylnitron (0,209 mol) in 209 ml abs. THF unter Stickstoffatmosphäre zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden zur Hydrolyse 50 ml gesättigte NH_4Cl -Lösung und 150 ml Wasser sehr langsam und vorsichtig in kleinen Portionen hinzugegeben. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Das entstandene Hydroxylamin wird in einer Mischung aus 11 Methanol, 75 ml konz. NH_3 -Lösung und 2,3 g $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gelöst und die Lösung 30 min mit Luft gespült, wobei sich deren Farbe von gelb zu dunkelblau ändert. Das Methanol wird schließlich am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand mit 250 ml konz. NaHSO_4 -Lösung

versetzt und 4-5 mal mit Chloroform extrahiert. Die so erhaltene organische Phase wird mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Chloroform am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt (47,2 g) wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel PE:EE = 20:1).

Ausbeute: 16,11 g (73 mmol; 35 %) oranges Öl, das im Kühlschrank kristallisiert.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , mit Pentafluorphenylhydrazin) δ 0,58 (d, 3H), 0,92, (s, 9H), 1,13 (d, 3H), 2,28 (m, 1H), 3,38 (d, 1H), 7,25-7,6 (m, 5H)

2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-3-azahexan-3-oxyl 30, (BIPNO)



$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{NO}$ $M_r = 186,31$

KM 78

Lagerung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$

Eine Lösung von 134,07 g Isopropylbromid (1,09 mol) in 182 ml abs. Diethylether wird langsam unter Stickstoffatmosphäre zu 26,488 g Magnesiumspänen (1,09 mol) in 182 ml abs. Diethylether hinzuge tropft. Nach Anspringen der

Grignardreaktion wird die Reaktionslösung solange unter leichtem Sieden erhitzt bis das Magnesium gelöst ist. 65,026 g *N-tert*-Butyl- α -isopropylnitron (454 mmol) werden in 454 ml abs. THF gelöst und auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Bei dieser Temperatur wird die Grignardlösung von Isopropylmagnesiumchlorid langsam hinzuge tropft und das Reaktionsgemisch anschließend bei RT über Nacht gerührt. Zur Hydrolyse wird das Gemisch gekühlt und langsam mit 100 ml einer gesättigten NH_4Cl -Lösung und 300 ml Eiswasser versetzt. Die wässrige Phase wird dreimal mit 150 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Das erhaltene Hydroxylamin wird in einer Mischung aus 1,8 l Methanol, 136 ml konz. NH_3 -Lösung und 4,16 g $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gelöst und die Lösung 30 min mit Luft gespült. Das Methanol wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in Chloroform aufgenommen. Die Lösung wird mit gesättigter NaHSO_4 -Lösung und anschließend mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt, ein oranges Öl, wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel PE:EE = 20:1).

Die Lagerfähigkeit ist besser als die von TIPNO. Während Bothe et al.¹⁵³ nach 5-6 Monaten eine Verflüssigung und Entfärbung der TIPNO-Kristalle (Zersetzung) bei $4\text{ }^\circ\text{C}$ beobachtete, blieb BIPNO in gleicher Konsistenz und Farbe bestehen. Trotz dieser Beobachtung wurde eine Lagerung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ vorgezogen. Die Beobachtung, dass das mehrmalige Temperieren auf Raumtemperatur zur Entnahme von BIPNO für

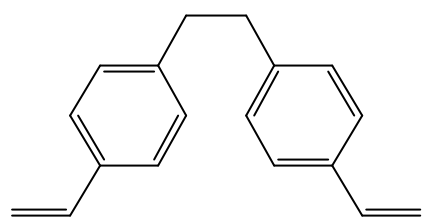
die Alkoxyaminsynthesen zu einer schnelleren Zersetzung führt wurde auch hier bestätigt. Nach einigen Aufwärm-Abkühl-Zyklen wurde das Nitroxid nicht mehr fest sondern blieb in öliger Konsistenz.

Ausbeute: 26,038 g (0,139 mol, 39 %) oranges Öl, das im Kühlschrank kristallisiert.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , mit Pentafluorphenylhydrazin) δ 1,08 (d, 6H), 1,48 (s, 9H), 3,16 (m, 1H), 6,61 (d, 1H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3) δ 23,51 (+), 28,54 (+), 30,83 (+), 60,75 (+), 69,11(+)

1,2-Bis-(4-vinyl-phenyl)-ethan 27, (BVPE)^{130,131}



$\text{C}_{18}\text{H}_{18}$ Mr = 234,34

KM 271

100 g 4-Vinylpyridin (590 mmol; techn. 90 % Reinheit) werden bei 0 °C unter Stickstoff langsam und unter Rühren zu 8 g Magnesiumspäne (330 mmol)

in 500 ml abs. THF getropft. Das Reaktionsgemisch wird 24 h gerührt, wobei es sich auf RT erwärmt. Zur Hydrolyse wird NH_4Cl -Lösung langsam hinzugegeben und mit Chloroform ausgeschüttelt. Durch Abdampfen des Chloroforms wird das Rohprodukt erhalten, das durch Umkristallisation in Methanol gereinigt wird.

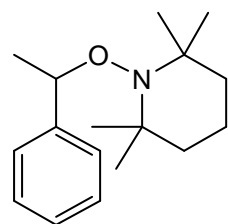
Ausbeute: 47 g (200 mmol, 68 %) farblose Kristallblättchen

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ 2,89 s(4H), 5,19 (dd, 2H), 5,7 (dd, 2H), 6,68 (dd, 2H), 7,09-7,13 (m, 4H), 7,29-7,33 (m, 4H)

Elementaranalyse: ber. C 92,26 %, H 7,74 %

gem. C 92,05 %, H 7,35 %

2,2,6,6-Tetramethyl-1-(1-phenyl-ethoxy)-piperidin 9, (uni-EB-TEMPO)



$\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{NO}$ Mr = 261,41

KM 7

25 ml Ethylbenzol werden mit 1,563 g TEMPO (0,01 mol) und 2,462 g Di-*tert*-butylperoxyoxalat versetzt und unter Rühren auf 30 - 35 °C erwärmt. Ziemlich schnell kann eine Gasentwicklung

beobachtet werden (CO_2). Das Reaktionsgemisch wird 24 h gerührt, wobei es die für TEMPO typische rote Farbe verliert und hellgelb wird. Restliches Ethylbenzol wird am Rotationsverdampfer abgetrennt und das Rohprodukt säulenchromatographisch mehrmals gereinigt (Laufmittel PE:EE = 20:1).

Ausbeute: 2,53 g (9,6 mmol, 97 %)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ 0,65/1,03/1,17/1,29 (jeweils br s, 12 H), ca. 1,25-1,55 (m, 6H), 1,48 (d, 3H), 4,77 (q, 1H), 7,16-7,37 (m, 5H)

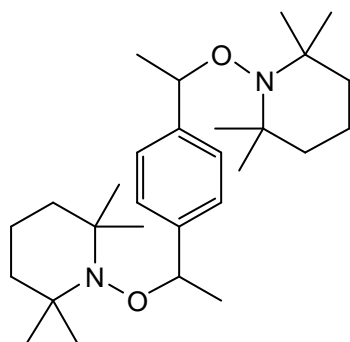
$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3) δ 17,21 (-), 20,35 (+), 23,57 (+), 34,09 (+), 34,45 (+), 40,33 (-), 59,63 (o), 83,11 (+), 126,56 (+), 126,73 (+), 127,97 (+), 145,80 (o)

Elementaranalyse: ber. C 78,11 %, H 10,05 %, N 5,36 %, O 6,48 %

gem. C 79,86 %, H 9,89 %, N 5,13 %, O 6,49 %

***1,4-Bis-[1-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidine-1-yloxy)-ethyl]-benzol* 18**

(bi-DEB-TEMPO)



$\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_2$ $M_r = 444,69$

KM 3

2,684 g *p*-Diethylbenzol (0,02 mol, techn. 98 % Reinheit) werden zusammen mit 7,031 g TEMPO (0,045 mol) und der ersten Portion (2,768 g) von insgesamt 11,07 g DBPOX (0,0473 mol) in 50 ml Benzol gelöst und unter N_2 auf 30 -

35 °C für 8 h unter Rühren erwärmt. Innerhalb der ersten zwei Stunden werden die restlichen drei DBPOX-Portionen zu je 2,768 g verteilt hinzugegeben. Über Nacht wird das Gemisch noch bei RT gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel PE:EE = 20:1).

Ausbeute: 5,34 g (0,012 mol, 60 %) farbloses Öl

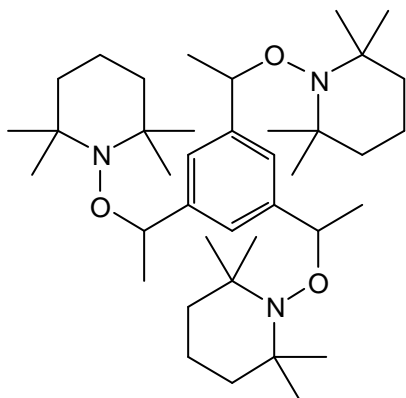
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ 0,61/1,03/1,18/1,31 (jeweils br s, 24H), 1,36 (m, 12H), 1,48 (d, 6H), 4,75 (q, 2H), 7,27 (m, 4H)

Elementaranalyse: ber. C 75,63 %, H 10,88 %, N 6,18 %, O 7,32 %

gem. C 79,86 %, H 9,99 %, N 6,00 %, O 7,33 %

***1,3,5-Tris-[1-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidine-1-yloxy)-ethyl]-benzol* 17**

(tri-TEB-TEMPO)



$\text{C}_{39}\text{H}_{69}\text{N}_3\text{O}_3$ $M_r = 627,98$

KM 36 / 46

1,656 g 1,3,5-Triethylbenzol (0,01 mol) werden mit 5,469 g TEMPO (0,035 mol) in 80 ml Benzol gelöst und unter N_2 auf 35 °C erwärmt. Unter Rühren werden 9,019 g DBPOX (0,0385 mol) in kleinen Portionen langsam hinzugegeben. Die Lösung wird 8 h erwärmt. Danach wird auf RT abgekühlt und über

Nacht weitergerührt. Das restliche Benzol wird am Rotationsverdampfer abgezogen und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel PE:EE = 20:1).

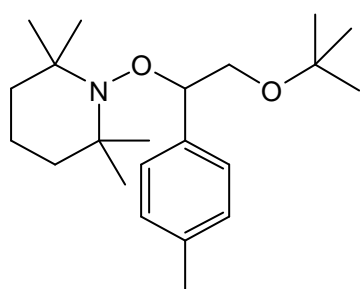
Ausbeute: 4,46 g (0,0071 mol, 71 %) farbloses Öl

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ 0,65/1,08/1,17/1,25 (jeweils br s, 36H), 1,15-1,45 (m, 18H), 1,43 (d, 9H), 4,75 (q, 3H), 7,08 (m, 3H)

Elementaranalyse: ber. C 74,59 %, H 11,07 %, N 6,69 %, O 7,64 %

gem. C 74,29 %, H 11,21 %, N 6,19 %, O 6,75 %

1-(2-tert-Butoxy-1-p-tolyl-ethoxy)-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin 31 (uni-S-TEMPO)



$\text{C}_{22}\text{H}_{37}\text{NO}_2$ $M_r = 347,53$

KM 6

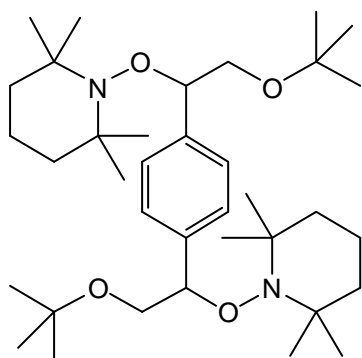
1,184 g TEMPO (0,0076 mol) und 1,865 g DBPOX (0,00796 mol) wurden in 20 ml *p*-Methylstyrol gelöst und unter N_2 auf ca. 50 °C für 90 min erwärmt, wobei nach bereits 30 min die typische TEMPO-Färbung nach hellgelb

umschlug. Restliches *p*-Methylstyrol wurde am Rotationsverdampfer abgetrennt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel PE:EE = 20:1).

Ausbeute: 2,39 g (0,0069 mol, 91 %) farbloses Öl, das im Kühlschrank kristallisierte

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ 0,58/1,03/1,15/1,25 (jeweils br s, 12H), 1,07 (s, 9H) 1,19-1,43 (m, 6H), 2,33 (s, 3H), 3,39 (dd, 1H), 3,87 (dd, 1H), 4,72 (tr, 1H), 7,07-7,22 (m, 4H)

1,4-Bis-[1-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidine-1-yloxy)-2-(tert-butoxy)-ethyl]-benzol 32 (bi-DVB-TEMPO)



$\text{C}_{36}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_4$ $M_r = 588,9$

KM 54

1,302 g Divinylbenzol (0,01 mol) werden zusammen mit 3,906 g TEMPO (0,025 mol) und 3,514 g DBPOX (0,025 mol) in 20 ml Benzol gelöst und unter N_2 für 2 h auf 50 °C erwärmt. Anschließend wird das restliche Benzol am Rotationsverdampfer entfernt und das erhaltene Rohprodukt

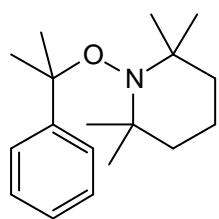
säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel PE:EE = 20:1).

Ausbeute: 3,47g (0,0059 mol, 59 %), farbloses Öl

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ 0,62/0,88/1,20/1,32 (jeweils br s, 24 H), 1,06 (s, 18H), 1,09-1,45 (m, 12H), 3,40 (dd, 2H), 3,90 (dd, 2H), 4,73 (tr, 2H), 7,21-7,35 (m, 4H)

Elementaranalyse: ber. C 73,42 %, H 10,95 %, N 4,76 %, O 10,87 %

gem. C 78,95 %, H 10,12 %, N 3,83 %, O 9,75 %

2,2,6,6-Tetramethyl-1-(1-methyl-1-phenyl-ethoxy)-piperidine 34 (uni-Cum-TEMPO)C₁₈H₂₉NO M_r = 275,43

KM 47

Lagerung bei –30 °C, da leichte Zersetzung erfolgt

2,404 g Cumol (0,02 mol), 3,906 g TEMPO (0,025 mol) und 5,856 g DBPOX (0,025 mol) werden mit 50 ml Benzol gelöst und 2 h unter

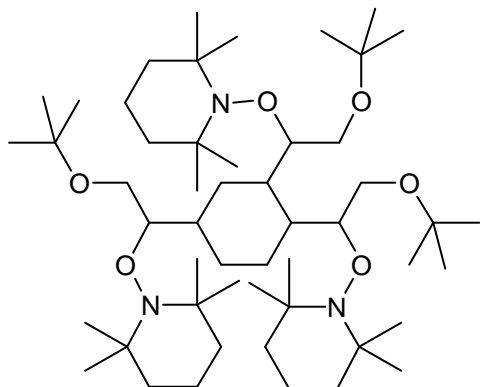
N₂ auf ca. 50 °C erwärmt. Dabei verblasste die charakteristische Färbung des TEMPO und die Lösung wurde blassgelb. Restliches Benzol wird unter Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel PE:EE = 20:1).

Ausbeute: 5,4 g (0,0196 mol, 98 %) farbloses Öl

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) d 0,88/1,09/1,25/1,32 (jeweils br s, 12 H), 1,08-1,59 (m, 6H), 2,17 (s, 6H), 7,26-7,36 (m, 5H)

Elementaranalyse: ber. C 78,49 %, H 10,61 %, N 5,09 %, O 5,81 %

gem. C 77,39 %, H 10,82 %, N 4,93 %, O 6,94 %

1,2,4-Tris-[1-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidine-1-yloxy)-2-(tert-butoxy)-ethyl]-cyclohexan 33 (tri-TVC-TEMPO)C₅₁H₉₉N₃O₆ M_r = 850,35

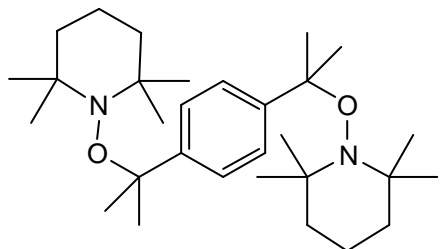
KM 76

In 30 ml Benzol werden 1,656 g 1,2,4-Trivinyl-cyclohexan (0,01 mol, techn. 98 % Reinheit) und 4,844 g TEMPO (0,031 mol) gelöst. 7,988 g DBPOX (0,0341 mol) werden in 3 Portionen geteilt und die erste ebenfalls zugefügt. Unter N₂ wird das

Reaktionsgemisch 24 h auf ca. 40 °C erwärmt. Die zweite Portion DBPOX wird nach 6 h, die dritte nach 12 h hinzugegeben. Die Lösung verfärbt sich langsam nach blassgelb. Restliches Benzol wird unter Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel PE:EE = 20:1).

Ausbeute: 4,1 g (0,0048 mol, 48 %) farbloses Öl

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) d 0,86/1,10/1,18/1,35 (jeweils br s, 36H), 1,09-1,43 (m, 18H), 1,15 (s, 9H), 0,8-1,6 (m, 27H), 3,61 (d, 3H), 4,30 (d, 3H), 5,01 (tr, 3H)

1,4-Bis-[1-Methyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidine-1-yloxy)-ethyl]-benzol 35 (bi-DiPB-TEMPO)C₃₀H₅₂N₂O₂ M_r = 472,75

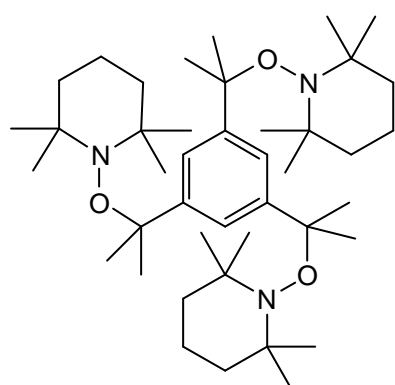
KM 90

3,246 g *p*-Diisopropylbenzol (0,02 mol), 6,25 g TEMPO (0,04 mol) und 9,839 g DBPOX (0,042 mol) werden in 40 ml Benzol gelöst und unter N₂ 5 h auf ca. 35 °C erwärmt. Restliches Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel PE:EE = 20:1).

Ausbeute: 6,99g (0,0148 mol, 74%) farbloses Öl, welches sich nach langer Lagerung rötlich färbt.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ 0,83/1,08/1,23/1,43 (jeweils br s, 24H), 1,05-1,43 (m, 12H), 1,58 (s, 12H), 7,16-7,36 (m, 4H)

1,3,5-Tris-[1-methyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidine-1-yloxy)-ethyl]-benzol **36**



(*tri-TiPB-TEMPO*)

C₄₂H₇₅N₃O₃ M_r = 670,06

KM 91

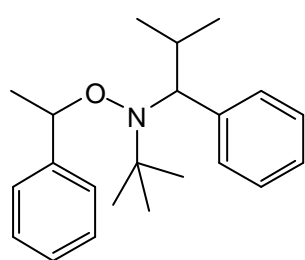
3,065 g 1,3,5-Triisopropylbenzol (0,015 mol) und 7,031 g TEMPO (0,045 mol) werden in 50 ml Benzol gelöst. 11,07 g DBPOX (0,0473 mol) werden in 3 Portionen geteilt und die erste der Lösung hinzugegeben. Unter N₂ wird die Reaktionsmischung

4 h auf 35 °C erwärmt und die beiden restlichen DBPOX-Portionen nach je 1 h hinzugegeben. Es wird über Nacht noch bei RT gerührt und anschließend das Benzol abrotiert. Das Rohprodukt wird säulen-chromatographisch gereinigt (Laufmittel PE:EE = 20:1).

Ausbeute: 7,64 g (0,0114 mol, 76 %) farbloses Öl, welches sich nach langer Lagerung rötlich färbt.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ 0,81/1,08/1,17/1,27 (jeweils br s, 36H), 1,08-1,45 (m, 18H), 1,59 (s, 18H), 7,15-7,21 (m, 3H)

N-tert-Butyl-N-(2-methyl-1-phenyl-propyl)-O-(1-phenyl-ethyl)-hydroxylamine **37**



(*uni-EB-TIPNO*)

C₂₂H₃₁NO M_r = 325,49

KM 266

2,123 g Ethylbenzol (0,02 mol) und 4,407 g TEMPO (0,02 mol) werden in einem 100 ml Kolben in 25 ml Benzol gelöst und unter N₂ auf 35 °C erwärmt. 4,685 g DBPOX (0,02 mol)

werden in drei Portionen geteilt, welche im Abstand von ½ h dem Reaktionsgemisch zugesetzt werden. Die gesamte Reaktionszeit beträgt 24 h. Unter Vakuum wird das

Lösungsmittel abgetrennt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel PE:EE = 20:1).

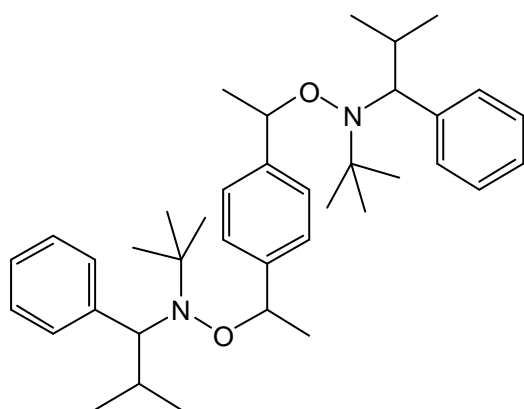
Ausbeute: 5,79 g (0,0178 mol, 89 %) farbloses Öl

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) d 0,22 (d, ein Dst. 3H), 0,54 (d, ein Dst. 3H), 0,77 (s, ein Dst. 9H), 0,92 (d, ein Dst. 3H), 1,04 (s, ein Dst. 9H), 1,31 (d, ein Dst. 3H), 1,34-1,40 (m, ein Dst. 1H), 1,54 (d, ein Dst. 3H), 1,62 (d, ein Dst. 3H), 2,29-2,38 (m, ein Dst. 1H), 3,29 (d, ein Dst. 1H), 3,41 (d, ein Dst. 1H), 4,87-4,93 (m, beide Dst. je 1H), 7,12-7,60 (m, beide Dst. je 10H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3) d 21,13 (+), 21,24 (+), 22,04 (+), 22,20 (+), 23,24 (+), 24,77 (+), 28,27 (+), 28,46 (+), 31,66 (+), 32,08 (+), 60,43 (o), 60,57 (o), 72,17 (+), 72,26 (+), 82,88 (+), 83,55 (+), 126,21 (+), 126,39 (+), 126,68 (+), 127,06 (+), 127,22 (+), 127,25 (+), 127,29 (+), 127,33 (+), 127,43 (+), 128,09 (+), 128,12 (+), 128,80 (+), 130,97 (+), 131,01 (+), 142,33 (o), 142,52 (o), 145,06 (o), 145,83 (o).

Elementaranalyse: ber. O 4,92 %; gem. O 4,83 %

***1,4-Bis-{1-[N-tert-butyl-N-(2-methyl-1-phenyl-propyl)-aminooxy]-ethyl}-benzol* 38**
(*bi-DEB-TIPNO*)



$\text{C}_{38}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_2$ $M_r = 572,86$

KM 100

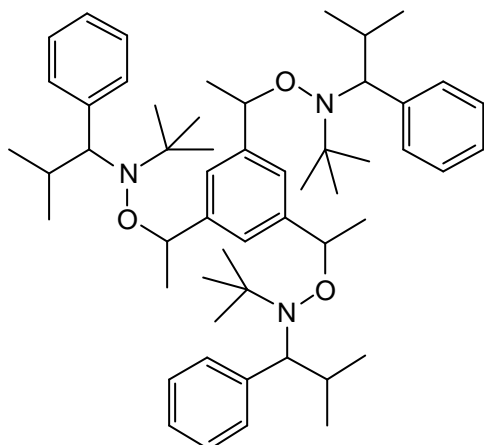
2,684 g *p*-Diethylbenzol (0,02 mol) werden zusammen mit 9,915 g TIPNO (0,045 mol) in 50 ml Benzol gelöst. 11,07 g DBPOX (0,0473 mol) werden in 4 Portionen geteilt und die erste dem Reaktionsgemisch beigegeben. Die Lösung wird 24 h auf ca. 35 °C erwärmt,

wobei nach jeweils 1 h die anderen drei DBPOX-Portionen zugegeben werden. Anschließend wird das Rohprodukt unter Vakuum eingedunstet und säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel PE:EE = 20:1).

Ausbeute: 4,58 g (0,008 mol, 40 %) farbloses Öl

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) d 0,22 (d, 6H), 0,97 (d, 6H), 1,05 (s, 18H), 1,19-1,38 (m, 2H), 1,54 (d, 6H), 3,32 (d, 2H), 4,94 (q, 2H), 7,05-7,21 (m, 6H), 7,22-7,35 (m, 4H), 7,41 (s, 4H)

***O*-[1-(3,5-Bis-{1-[*N*-*tert*-butyl-*N*-(2-methyl-1-phenyl-propyl)-aminooxy]-ethyl}-phenyl)-ethyl]-*N*-*tert*-butyl-*N*-(2-methyl-1-phenyl-propyl)-hydroxylamine 39**
(*tri*-TEB-TIPNO)



$C_{54}H_{81}N_3O_3$ $M_r = 820,24$

KM 267

2,645 g 1,3,5-Triethylbenzol (0,163 mol) werden mit 11,7 g TIPNO (0,053 mol) in 80 ml Benzol gelöst. 13,036 g DBPOX (0,0557 mol) werden in 4 Portionen geteilt und die erste der Lösung beigemischt. Das Gemisch wird unter N_2 24 h auf ca. 35 °C erwärmt. Restliches Benzol wird unter

Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel PE:EE = 20:1).

Ausbeute: 4,68 g (0,0057 mol, 35 %) farbloses Öl

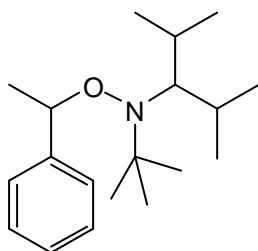
1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$) δ 0,51 (d, 6H), 0,76 (d, 6H), 1,04 (s, 18H), 1,17-1,39 (m, 2H), 1,43 (d, 6H), 2,61 (d, 2H), 3,56 (q, 2H), 7,14-7,34 (m, 6H), 7,37-7,60 (m, 4H), 7,94 (s, 4H)

Allgemeine Erläuterungen zu den getroffenen Reaktionsparametern bei der Mn-katalysierten Alkoxyaminsynthese

Es wurde auf das Oxidationsmittel verzichtet, da das Rühren an Luft ebenfalls eine gute Ausbeute erzielte. Die Reinigung gestaltete sich damit ebenfalls leichter, da sich die schlechte Detektierbarkeit und die ähnliche Polarität des Oxidationsmittels und der Produkte als problematisch erwies. Des weiteren ist die Gefahr, dass das eventuell im Produkt zurückgebliebene Peroxid, eingesetzt in einer Polymerisation, zusätzlich unfunktionalisierte Polymerketten initiiert, unterbunden. Als Lösungsmittel wurde nicht ein Ethanol/Toluol¹²²-, sondern ein Isopropanol/Toluol-Gemisch von 10:1 verwendet, da sich das in der Reaktion eingesetzte $NaBH_4$ in Methanol und Ethanol zersetzt.¹⁵⁴ Außerdem wurde das Reaktionsvolumen mit insgesamt 30 ml / 0,01 mol Edukt so gering wie möglich gehalten. Die Katalysatormenge wurde auf 0,15 Äq. beschränkt, da eine weitere Erhöhung keine Steigerung des Umsatzes erwarten ließ.¹²² Die Reaktionszeit wurde auf 24 h begrenzt, da schon damit sichergestellt ist, dass die Reaktion zum Erliegen gekommen und damit ein maximaler Umsatz erreicht ist.¹⁵³ Da das entstehende Alkoxyamin jedoch als sehr stabil angesehen werden kann und sich während dieser Zeit nicht zersetzen sollte, kann davon ausgegangen werden, dass sich diese lange Reaktionszeit

nicht umsatzmindernd auswirkt. Als Reduktionsmittel wurde NaBH_4 in den von Dao et al.¹²² vorgeschlagenen Mengen eingesetzt. Dabei wurden für den unifunktionellen 2 Äq., für das bifunktionelle 4 Äq. und für das trifunktionelle Alkoxyamin 6 Äq. NaBH_4 / Edukt verwendet, womit der größeren Anzahl an reaktiven Gruppen Rechnung getragen wurde. Zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde die Reaktionslösung in Chloroform aufgenommen, wodurch die Phasentrennung beim Ausschütteln besser als mit der von Bothe et al.¹⁵³ durchgeführten Aufnahme in wässriger Salzsäure erfolgte. Es wurde weiterhin versuchsweise das Waschen mit Salzsäure weggelassen, was sich in keiner Weise negativ auf die weitere Aufarbeitung auswirkte. Das Einsparen dieser ätzenden Chemikalie und eines weiteren Arbeitsschrittes kann als weiterer Vorteil dieser Reaktion betrachtet werden.

***N-tert-Butyl-N-(1-isopropyl-2-methyl-propyl)-O-(1-phenyl-ethyl)-hydroxylamine* 40**
(*uni-EB-BIPNO*)



$\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{NO}$ $M_r = 291,47$

KM 268

1,04 g Styrol (0,01 mol) und 1,86 g BIPNO (0,01 mol) werden in 10 ml Isopropanol gelöst. In der an der Luft turbulent gerührten Lösung wird 713 mg feingemahlener Katalysator **23** (2 mmol)

suspendiert, und es werden langsam 757 mg NaBH_4 (0,02 mol) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Chloroform aufgenommen. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel PE:EE = 20:1).

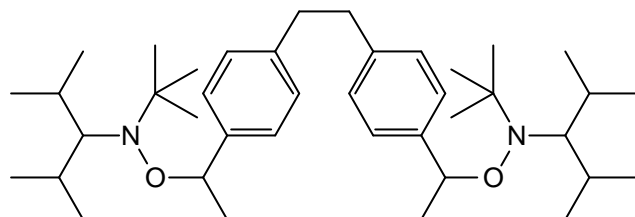
Ausbeute: 2,36 g (0,0081 mol, 81 %) farbloses Öl

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 0,82 (d, ein Dst. 6H), 0,99 (s, ein Dst. 9H), 1,09 (d, ein Dst. 6H), 1,17 (s, ein Dst. 9H) 1,43 (s, 3H), 2,25 (d, ein Dst. 2H), 2,29 (d, ein Dst. 1H) 2,47 (m, 1H) 4,71 (q, 1H) 7,28 – 7,42 (m, 5H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3) δ 17,72 (+), 18,29 (+), 22,26 (+), 22,43 (+), 22,86 (+), 23,26 (+), 24,44 (+), 24,60 (+), 27,37 (+), 27,86 (+), 28,21 (+), 29,21 (+), 30,65 (+), 59,57 (+), 69,89 (+), 80,10 (+), 81,47 (+), 126,45 (+), 126,94 (+), 127,90 (+), 129,09 (+), 144,26 (+)

Elementaranalyse: ber. O 5,49 %; gem. O 5,51 %

N-tert-Butyl-O-(1-{4-[2-(4-{1-[N-tert-butyl-N-(1-isopropyl-2-methyl-propyl)-aminoxy]-ethyl]-phenyl}-ethyl]-phenyl}-ethyl)-N-(1-isopropyl-2-methyl-propyl)-hydroxylamine 41 (bi-BVPE-BIPNO)



$C_{40}H_{68}N_2O_2$ $M_r = 608,98$

KM 269

2,343 g BVPE 27 (0,01 mol) und

7,453 g BIPNO (0,04 mol) werden in

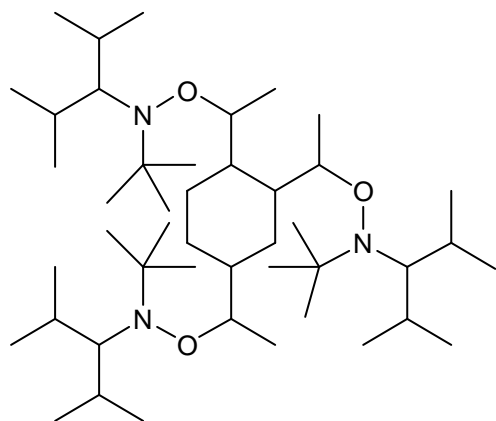
einer Mischung aus 30 ml Isopropanol und 3 ml Toluol gelöst. Der an der Luft turbulent rührenden Lösung werden 2,14 g feingemahlener Katalysator 23 (0,006 mol) und langsam 1,513 g $NaBH_4$ (0,04 mol) in kleinen Portionen über 6 h zugegeben, wobei sich das Gemisch leicht erwärmt. Es wird 24 h bei RT gerührt und anschließend mit Chloroform aufgenommen. Die organische Lösung wird mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer abgetrennt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel PE:EE = 20:1).

Ausbeute: 5,34 g (0,009 mol, 90%) weiße Kristalle

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) d 0,86 (d, ein Dst. 6H), 0,97 (d, ein Dst. 6H), 1,03 (s, ein Dst. 9H), 1,1 (d, ein Dst. 6H), 1,17 (d, ein Dst. 6H), 1,20 (s, ein Dst. 9H), 1,51 (d, ein Dst. 6H), 1,53 (d, ein Dst. 6H), 2,05-2,13 (m, ein Dst. 2H), 2,29 (m, ein Dst. 2H), 2,44 (d, ein Dst. 2H), 2,55 (d, ein Dst. 2H), 2,92 (dd, beide Dst. je 4H), 4,72 (dd, ein Dst. 2H), 7,13-7,29 (m, beide Dst. je 8H)

^{13}C -NMR (50 MHz, $CDCl_3$) d 18,18 (+), 18,69 (+), 22,87 (+), 23,28 (+), 23,72 (+), 24,85 (+), 27,33 (-), 27,78 (+), 28,30 (+), 28,60 (+), 30,08 (+), 31,03 (+), 38,05 (-), 60,27 (+), 61,03 (+), 69,95 (+), 70,23 (+), 80,32 (+), 81,57 (+), 113,41 (-), 126,60 (+), 127,39 (+), 128,37 (+), 129,05 (+), 135,71 (+), 137,08 (+), 142,21 (+)

O-[1-(2,4-Bis-{1-[N-tert-butyl-N-(1-isopropyl-2-methyl-propyl)-aminoxy]-ethyl]-cyclohexyl)-ethyl]-N-tert-butyl-N-(1-isopropyl-2-methyl-propyl)-hydroxylamin 42 (tri-TVC-BIPNO)



$C_{45}H_{93}N_3O_3$ $M_r = 724,24$

KM 270

1,622 g 1,2,4-Trivinylcyclohexan (0,01 mol) werden zusammen mit 11,179 g BIPNO (0,06 mol) in einer Mischung aus 50 ml Isopropanol und 5 ml Toluol gelöst und ein kleiner Teil von 3,21 g feingemahlener Katalysator 23 (0,009 mol) darin suspendiert. Der Ansatz wird

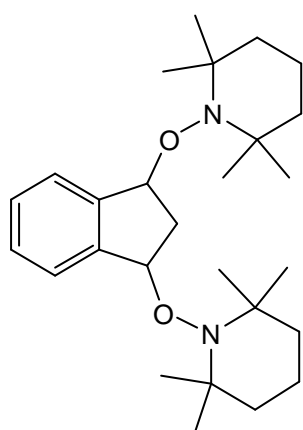
turbulent an der Luft gerührt und 2,27 g NaBH₄ (0,06 mol) und der restliche Teil von **23** langsam über einen Zeitraum von 6 h hinzugegeben. Die Mischung wird 24 h bei RT gerührt, mit Chloroform aufgenommen. Anschließend wird die organische Phase mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel PE:EE = 20:1).

Ausbeute: 0,89 g (0,0072 mol, 12 %) farbloses Öl

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ 1,03 (d, 36H), 1,07 (s, 27H), 1,26 (s, 3H), 1,43 (s, 9H), 1,53 (s, 6H), 2,23 (d, 6H), 3,69 (d, 3H), 4,98 (q, 3H)

Elementaranalyse: ber. O 6,63 %; gem. O 4,45 %

1,3-Bis-[2,2,6,6-tetramethyl-piperidine-1-yloxy]-indan **43** (Ind-TEMPO)



C₂₇H₄₄N₂O₂ M_r = 428,65

KM 333

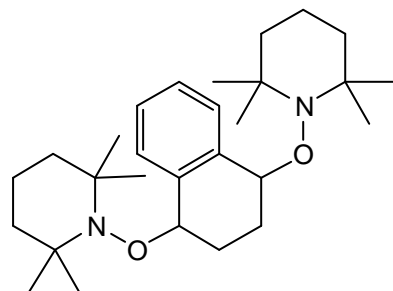
1,182 g Indan (0,01 mol) werden zusammen mit 6,25 g TEMPO (0,04 mol) und 9,84 g DBPOX (0,042 mol) in 50 ml Benzol gelöst und unter N₂ für 24 h auf 35 °C erwärmt. Restliches Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel PE:EE = 20:1).

Ausbeute: 2,53 g (0,0059 mol, 59%) weißer Feststoff

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ 0,94/1,07/1,13/1,18 (jeweils br s, 24H), 1,28-1,34 (m, 12H), 2,12 (m, 1H), 2,67 (m, 1H), 5,08 (m, 2H), 7,24-7,28 (m, 4H)

Elementaranalyse: ber. O 7,47 %; gem. O 7,45 %

1,4-Bis-[2,2,6,6-tetramethyl-piperidine-1-yloxy]-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin **44** (THN-TEMPO)



C₂₈H₄₆N₂O₂ M_r = 442,68

KM 334

1,322 g 1,2,3,4-Tetrahydro-naphthalin (0,01 mol) werden mit 7,813 g TEMPO (0,05 mol) in 50 ml Benzol gelöst. 12,3 g DBPOX werden in 4 Portionen geteilt und

die erste dem Reaktionsgemisch zugegeben. Die Lösung wird unter N₂ 24 h auf 35 °C erwärmt, dabei werden die drei anderen DBPOX-Portionen im Abstand von je 2 h hinzugegeben. Danach wird restliches Benzol im Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie gereinigt (Laufmittel PE:EE = 20:1).

Ausbeute: 3,45 g (0,0078 mol, 78 %) weißer Feststoff

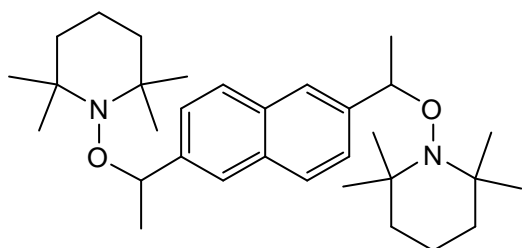
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ 0,87/1,12/1,16/1,23 (jeweils br s, 24H), 1,33-1,62 (m, 12H), 1,86 (m, 1H), 2,08 (m, 1H), 2,21 (m, 1H), 2,39 (m, 1H), 4,97 (m, 2H), 7,10-7,32 (m, 4H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3) δ 17,72 (-), 27,34 (+), 29,18 (-), 40,04 (-), 60,08 (-), 79,51 (+), 127,09 (+), 128,26 (+), 138,98 (-),

Elementaranalyse: ber. O 7,23 %; gem. O 7,32 %

***1,6-Bis-(1-[2,2,6,6-tetramethyl-piperidine-1-yloxy]-ethyl)-naphthalin* 45**

(DEN-TEMPO)



$\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_2$ $M_r = 494,75$

KM 339

1,843 g 2,6-Diethylnaphthalin (0,01 mol) und 3,906 g TEMPO (0,025 mol) werden in 20 ml Benzol gelöst und unter N_2 für 24 h auf 35 °C

erwärmt. 5,856 g DBPOX (0,025 mol) werden in vier Portionen im Abstand von 2 h dem Reaktionsgemisch hinzugegeben. Danach wird das Rohprodukt im Vakuum eingengt und säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel PE:EE = 20:1).

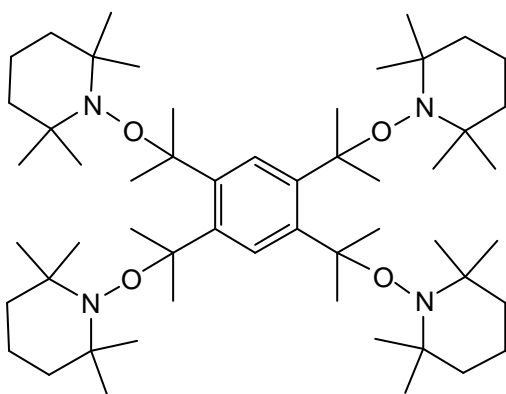
Ausbeute: 2,13 g (0,0043 mol, 43 %) weiße Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ 0,62/1,08/1,17/1,28, 1,31-1,55 (m, 12H), 1,43 (s, 6H), 4,91 (q, 2H), 7,35-7,77 (m, 6H)

Elementaranalyse: ber. O 6,47 %; gem. O 6,65 %

***1,2,4,5-Tetra-(1-Methyl-1-[2,2,6,6-tetramethyl-piperidine-1-yloxy]-ethyl)-benzol* 46**

(TetraIPB-TEMPO)



$\text{C}_{54}\text{H}_{98}\text{N}_4\text{O}_4$ $M_r = 867,38$

KM 338

2,464 g 1,2,4,5-Tetraisopropylbenzol (0,01 mol) werden mit 7,813 g TEMPO (0,05 mol) in 30 ml Benzol gelöst und unter N_2 für 24 h auf 35 °C erwärmt. 11,713 g DBPOX (0,05 mol) werden in 5 Portionen aufgeteilt und im Abstand von 2 h

zur Reaktionsmischung dazugegeben. Nach 24 h wird die Lösung im Vakuum eingengt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel PE:EE = 20:1).

Ausbeute: 6,66 g (0,0078 mol, 78%) farbloses Öl

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) d 0,88/1,04/1,15/1,18 (jeweils s, 48H) 1,22/1,25/1,43 (jeweils s, 24H), 2,18 (s, 24H), 7,11 (s, 2H)

Die aromatischen Alkoxyamine mit denen keine Polymerisation möglich war, werden hier nicht mit ihrer Synthese aufgeführt. Alle synthetisierten Nitroxide und Alkoxyamine wurden im Kühlschrank bei 4 oder $-20\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt.

3.2 Allgemeine Versuchsdurchführungen

Polymerisationen im Reaktor

Der Doppelwandreaktor (150 ml) war ausgestattet mit einem KPG-Rührer, Rückflusskühler, Innenthermometer und Stickstoffeinleitrohr. Zur Temperatureinstellung diente ein Thermostat, der mit Silikonöl gefüllt war. Die Polymerisationen im Reaktor wurden in Masse durchgeführt. Dazu wurde die fertige Reaktionslösung in den Reaktor gegeben und 30 min unter Rühren mit Stickstoff gespült.

Danach wurde auf die gewünschte Reaktionstemperatur aufgeheizt und der Startzeitpunkt ($t = 0$) der Polymerisation bei Erreichen der Temperatur genommen. Zu bestimmten Zeitpunkten erfolgte die Probenentnahme mit Hilfe einer Glasspritze mit Stahlkanüle. Die Probenlösung wurde in zuvor tarierte Schnappdeckelgläschen gefüllt und sofort im Kühlschrank abgekühlt.

Polymerisationen in Ampullen

Die Probenlösung wurde zunächst in einem 50 ml Becherglas hergestellt und darin 30 min. mit Stickstoff gespült. Danach wurde sie mit einer Pipette auf die zuvor tarierten Ampullengläschen verteilt. In jede einzelne Ampulle wurde mit Hilfe der Pipette Stickstoff über die Reaktionslösung geleitet und sofort mit einem Deckel mit Gummi- und Teflondichtung verschlossen.

Die Ampullen wurden bei $t = 0$ in einen schon auf die Reaktionstemperatur aufgeheizten Heizblock gestellt, der sich auf einem Schüttelbrett befand. Zur Durchmischung und damit einem besseren Temperatureausgleich wurden die Proben während der Reaktion mit 150 Umdrehungen pro Minute geschwenkt. Die Probenentnahme erfolgte durch die Entnahme der Ampullen und deren sofortige Abkühlung im Kühlschrank.

Aufarbeitung der Probenlösungen

Die gewogenen Probenlösungen von *Polystyrol* und *Polymethacrylat* wurden im Schnappdeckelgläschen oder der Ampulle mit etwas THF verdünnt, so dass sie ohne Problem mit Hilfe einer Pipette in aufgenommen und in einem Becherglas mit der zehnfachen Menge Methanol unter kräftigem Rühren ausgefällt werden konnten. Anschließend wurde das Polymer unter Anlegen von Vakuum durch eine vorher gewogene Glasfilterfritte (Porengröße 4) abgetrennt.

Für die Aufarbeitung von *Poly-N-Acryloylmorpholin* wurde Methanol durch Petrolether ersetzt.

Die Probenlösungen von *Polybutylacrylat* wurden mit THF verdünnt und im zehnfachen Überschuss von Methanol ausgefällt, wobei sich eine Emulsion bildete. Diese wurde über Nacht stehen gelassen, so dass sich die Polymertröpfchen absetzten und die klare Restlösung abdekantiert werden konnte. In manchen Fällen musste noch zentrifugiert werden (20 min bei 4500 U/min). Das Polymer wurde in THF gelöst und in zuvor tarierte Schnappdeckelgläschen gefüllt. Das THF wurde im Abzug abgedampft.

Für *Poly(ethoxyethylacrylat)* wurde statt Methanol Diethylether als Fällungsmittel verwendet.

Die Polymere in Schnappdeckelgläschen oder Glasfilterfritte wurden im Trockenschrank bei 45 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Durch Zurückwiegen konnte die Masse des Polymers bestimmt werden.

Polymerisationen für die Alkoxyamin- und Nitroxidkonzentrationsbestimmung

Für die Polymerisationen wurden jeweils 10, 30 und 50 mmol/l der Alkoxyamine in Styrol in einem Becherglas gelöst und die Lösung ½ h mit Stickstoff gespült. Mit einer Pipette wurde die Reaktionslösung in die Ampullen eingewogen, so dass sich in jeder Ampulle die selbe Menge Lösung befand. Nachdem in jede Ampulle Stickstoff über die Lösung geleitet wurde, wurden sie sofort verschlossen und anschließend bei 125 °C in einen Heizblock (auf einem Rüttler) gestellt ($t = 0$). Zur besseren Durchmischung wurden sie mit 150 U/min geschwenkt. Zu verschiedenen Zeiten wurden die Ampullen wieder entnommen und sofort in einem bereitgestellten Eisbad abgekühlt, so dass die Reaktion schnellstmöglich gestoppt wird. Reaktionslösungen wurden mit jeweils der gleichen Menge THF verdünnt direkt in die GPC eingespritzt und vermessen.

3.3 Verwendete Chemikalien

Lösungsmittel:

Für Arbeiten unter wasserfreien Bedingungen mussten Tetrahydrofuran und Diethylether getrocknet werden. Dazu wurde das Lösungsmittel in einen Rundkolben gegeben und unter Stickstoff Natriumdraht hineingepresst. Außerdem wurde eine Spatelspitze Benzophenon hinzugefügt. Anschließend wurde unter N₂ unter Rückfluß solange erhitzt bis eine tiefblaue Lösung entstand. Das absolutierte Lösungsmittel wurde davon abdestilliert.

Als Laufmittel für die Säulenchromatographie wurde Ethylacetat und Petrolether verwendet; beides wurde zur Reinigung destilliert.

Zur Extraktion der Polymere wurde destilliertes Cyclohexan eingesetzt.

Tetrahydrofuran, 1,4-Dioxan und Aceton wurden ohne weitere Reinigung zum Anlösen der Polymerreaktionslösungen verwendet.

Die zur Fällung der Polymere verwendeten Fällungsmittel (Methanol, Diethylether und Petrolether) wurden in der handelsüblichen Reinheit verwendet.

Monomere:

Die Destillation der Monomere erfolgte unter Stickstoffatmosphäre. Folgende Temperaturen und Drücke wurden verwendet:

| Monomer | Temperatur [°C] | Druck [mbar] |
|----------------------|--------------------|-----------------|
| Styrol | 45 | 25 |
| n-Butylacrylat | 70 | 25 |
| 2-Ethoxyethylacrylat | 60 | 10 |
| N-Acryloylmorpholin | - | - |
| Methylmethacrylat | 60 | 110 |
| Butylmethacrylat | 75 | 20 |

N-Acryloylmorpholin wurde durch Inhibitor-Remover von störendem Inhibitor befreit.

Chemikalien und Reagenzien:

Zur Reinigung mittels Säulen-Flash-Chromatographie wurde Merck Kieselgel 60 verwendet. Zur Anfertigung von Dünnschichtchromatogrammen wurden DC-Alufolie-Kieselgel mit UV-Fluoreszenz-Indikation bei 254 nm der Firma Fluka verwendet. Als Sprüh- /Tauchreagenz diente ein methanolisches Anisaldehyd/Schwefelsäure-Reagenz.

Alle weiteren für die Synthesen benötigten Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung in der handelsüblichen Reinheit eingesetzt. Hierzu gehören unter anderem auch die Edukte für die Alkoxyamine, die Chemikalien zur Nitroxid- und DBPOX-Synthese und TEMPO.

Pentafluorphenylhydrazin der Firma Fluka wurde ohne weitere Reinigung zur NMR-Untersuchung der Nitroxide benutzt.

Der Katalysator **23** wurde freundlicherweise von Marc Bothe^{153,159} zur Verfügung gestellt.

3.4 Analytik

Gravimetrie - Umsatzbestimmung

Die Polymerproben (m_{Probe}) wurden in geeignetem Fällungsmittel ausgefällt und bis zur Gewichtskonstanz im Trockenschrank getrocknet. Anschließend wurden sie gewogen, um deren Masse m_{polymer} zu bestimmen. Der Umsatz wurde nach Gln. 29 und 30 bestimmt. Wurden Blockcopolymerisationen mit einem Makroinitiator durchgeführt, so mußte dessen Masse ($m_{\text{MI im Ansatz}}$) bei der Umsatzbestimmung berücksichtigt und subtrahiert werden.

$$\text{Umsatz } X = \frac{m_{\text{Ansatz}} \cdot m_{\text{Polymer}}}{m_{\text{Probe}} \cdot m_{\text{Monomere im Ansatz}}} \cdot 100\% \quad \text{Gl. 22}$$

$$\text{Umsatz } X = \frac{\left(m_{\text{Polymer}} \cdot \frac{m_{\text{Ansatz}}}{m_{\text{Probe}}} \right) - m_{\text{MI im Ansatz}}}{m_{\text{Monomer im Ansatz}}} \cdot 100\% \quad \text{Gl. 23}$$

| | |
|--------------------------------|--|
| m_{Ansatz} | Gesamtmasse des Ansatzes |
| m_{Polymer} | Masse des gefällten Polymers einer Probe |
| m_{Probe} | Masse der Probe |
| $m_{\text{MI im Ansatz}}$ | Masse des Makroinitiators im gesamten Ansatz |
| $m_{\text{Monomer im Ansatz}}$ | Masse des Monomers im gesamten Ansatz |

Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit r_p

Die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit r_p [%/h] wurde graphisch aus dem Umsatz-Zeit-Verhalten ermittelt. Hierzu wurde eine lineare Regression der Kurven durchgeführt. Aus den erhaltenen Steigungen konnte r_p erhalten werden.

GPC

Die Bestimmung der zahlen- und gewichtsmittleren Molmassen (M_n und M_w , Gln. 24-26) und der Molmassenverteilungen erfolgte durch Gelpermeationschromatographie (GPC). Zum Einsatz kamen Geräte der Fa. Waters (150 CV) für Molmassen

< 60000 g/mol und Knauer für Molmassen > 60000 g/mol, die Säulen mit vernetzten Polystyrolgelen (Macherei/Nagel: Nu 103-5 und Nu 104-5 bzw. Waters Styragel: HT3, HT4 und HT5) als Trägermaterial verwendeten. Als Eluent diente THF mit einer Flussrate von 1 ml/min bei einer konstanten Messtemperatur von 25 °C. Die Probenkonzentration betrug 2 g/l, das Injektionsvolumen 100 µl. In der Regel wurde die Differentialrefraktometrie (R/I-Detektion) verwendet; in manchen Fällen kam in Kombination auch ein Photodioden-Arraydetektor „watersTM 996“ (UV-Detektion bei 254 nm) zum Einsatz. Die Auswertung der Proben erfolgte auf Basis einer Kalibrierung mit linearen Polystyrolstandards und wurde meist mit Hilfe des Programms „Waters Millenium“ durchgeführt. Die so erhaltenen Molmassenverteilungskurven sind auf eine Fläche von 1 normiert, wodurch Unregelmäßigkeiten hinsichtlich der Signalintensität oder der injizierten Probenmenge ausgeglichen wurden.

Für die Untersuchungen der Reaktionslösungen und der Alkoxyamine kamen Säulen der Fa. Waters „Ultrastyragel[®] 100“ (2x) und „Ultrastyragel[®] 500 Å“ zum Einsatz. Die Probenkonzentration betrug hier 1 mg/ml THF. Die Detektion der Reaktionslösungen erfolgte über den empfindlicheren UV-Detektor, die Alkoxyamine wurden mit dem R/I-Detektor analysiert.

Die Trennung des Alkoxyamingemisches von **41** erfolgte durch die präparative GPC. Hierzu wurden 3 Säulen eingesetzt (1x waters: „Ultrastyragel[®]“ 500 Å, 2x „PLgel“ mixed-D, 10 µm). Die Messung erfolgte bei Raumtemperatur mit THF als Flußmittel mit einer Flussrate von 10 ml/min. Die Detektion erfolgte über einen R/I-Detektor. Pro Fraktion wurden 5 ml gesammelt (30 sec). Es wurden insgesamt 15 Fraktionen erhalten.

Für die Molmassen gelten folgende Beziehungen:

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \text{Zahlenmittlere Molmasse} \quad (\text{Gl. 24})$$

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{i \sum_i N_i M_i} = \text{Gewichtsmittlere Molmasse} \quad (\text{Gl. 25})$$

$$Pd = \frac{M_w}{M_n} = \text{Polydispersität} \quad (\text{Gl. 26})$$

N_i = Zahl der Polymerketten mit der Molmasse M_i

Elementaranalyse

Um die Zusammensetzung der Polymerprodukte bestimmen zu können, wurden Elementaranalysen mit dem Gerät „Vario-EL“ der Firma *Elementar Analysensysteme* GmbH durchgeführt. Die Bestimmung der Elemente C, H und N erfolgte bei einer Temperatur von 950 °C als CO₂, H₂O und N₂. Zur Detektion kam ein Wärmeleitdetektor zum Einsatz. Die Sauerstoffbestimmung wurde bei einer Temperatur von 1150 °C mit einem IR-Detektor durchgeführt. Als Kalibriersubstanzen wurden Acetanilid (C, H, N) und Benzoesäure (O) eingesetzt.

Aus den Massenanteilen des jeweiligen (in nur einem Monomeren von beiden enthaltenen) Elementes konnten die Molenbrüche der im Copolymer enthaltenen Monomere A und B ermittelt werden (Gl. 31), enthalten beide Monomere das Element, so muss Gl. 32 angewendet werden. Für den Molenbruch des anderen Monomers B gilt $x_B = 1 - x_A$.

$$x_A = \frac{\frac{w_E}{M_{E,A}}}{\frac{w_E}{M_{E,A}} + \frac{1}{M_B} - \frac{w_E M_A}{M_B M_{E,A}}} \quad x_A = \frac{\frac{w_E - w_{E,B}}{M_A (w_{E,A} - w_{E,B})}}{\frac{w_E - w_{E,B}}{M_A (w_{E,A} - w_{E,B})} + \frac{1}{M_B} - \frac{w_E - w_{E,B}}{M_B (w_{E,A} - w_{E,B})}} \quad \text{Gl. 27, 28}$$

w_E Massenbruch des Elementes E in der Probe

M_A, M_B Molmassen der Monomere

$M_{E,A}$ Masse des Elementes E in 1 mol des Monomers A

x_A, x_B Molenbruch der Monomere A bzw. B in der Probe

w_A, w_B Massenbruch der Monomere in der Probe

$w_{E,A}, w_{E,B}$ Massenbruch des Elementes E im Monomer A bzw. B

Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

Es wurden von den synthetisierten Präparaten ¹H- und teilweise ¹³C-NMR-Spektren mit einem Gerät der Fa. Bruker „*avance DPS 200*“ aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde deuteriertes Chloroform mit Tetramethylsilan als innerem Standard verwendet. Die Auswertung der Spektren geschah mit dem Programm „*MestRe-C 2.3a*“. Die gemessenen chemischen Verschiebungen wurden in ppm angegeben.

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Die Glasübergangstemperaturen der erhaltenen Polymere wurden mit einem Wärmestromdifferenzkalorimeter der Fa. *Mettler Toledo* „*DSC 30*“ und „*DSC 820*“ bestimmt. Hierzu wurde eine Probenmenge von 10 mg mit einer Heizrate von 10 oder 20 K/min vermessen, wobei je nach erwarteter T_g ein Temperaturintervall von –100

bis 150 °C durchlaufen wurde. Es wurden jeweils Doppelmessungen durchgeführt und nur die Glasstemperaturen der zweiten Aufheizphase für die Auswertung berücksichtigt. Mit der Fox-Gleichung¹⁵⁵ (Gl. 29) kann die Glasstemperatur des Copolymers berechnet werden.¹⁵⁶

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_A}{T_{g,A}} + \frac{w_B}{T_{g,B}} \quad (\text{Gl. 29})$$

T_g Glasstemperatur in Kelvin, w Massenbrüche der Comonomere im Polymer

MALDI-ToF-Spektrometrie

Die Polymere wurden auf ihre Endfunktionalität hin (vor allem Nitroxide) mittels MALDI-ToF untersucht. Hierzu kam das Gerät „Biflex III“ der Firma Bruker Daltonics mit linearer Detektion zum Einsatz. Das Gerät enthält einen 337 nm Stickstofflaser, hat eine Beschleunigungsspannung von 20 kV und eine Flugbahn von 1m. Die zu vermessenen Proben wurden mit einer Konzentration von 10 mg/ml in abs. Tetrahydrofuran gelöst, mit einer DHB-Matrix (16 mg/ml THF) oder SDHB-Matrix (20 mg/ml THF) im Verhältnis 1:10 vermischt und auf den Probenträger mit der „dried droplet“-Methode aufgetragen.

Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte der kristallinen Präparate wurden mit einem Schmelzpunktbestimmungsgerät „Büchi 510“ mit Silikonöl als Wärmeüberträger und einer Aufheizrate von 1K/min im Bereich der erwarteten Temperatur ermittelt.

Molmassenberechnung

Die Molmassen können nach folgender Formel berechnet werden:

$$M_{n,theor.} = M_{n,MI} + \frac{[M_0] * X}{[I]} * M_{Monomer} \quad \text{Gl. 30}$$

$M_{n,theor.}$ theor. Molmasse, $M_{n,MI}$ Molmasse des eventuell eingesetzten Makroinitiators, $[M_0]$ Konzentration des Monomers, X Umsatz, $[I]$ Konz. des Initiators/Alkoxyamins, $M_{Monomer}$ Molmasse des Monomers

4 Ergebnisse und Diskussion

Die Zielstellung dieser Arbeit ist die Synthese multifunktioneller Alkoxyamine auf Basis verschiedener Edukte und deren Einsatz in der kontrollierten radikalischen Polymerisation. Die SFRP bietet dabei die Möglichkeit, die entstandenen Polymere in einem weiteren Schritt wiederum mit einem Monomer umzusetzen, dessen Polymer andere Eigenschaften, wie z.B. Glastemperatur, Zersetzungstemperatur, rheologische Eigenschaften u.a. besitzt. Wird dabei von bi- oder trifunktionellen Alkoxyaminen ausgegangen, wäre es möglich, Polymere mit z.B. einem weichen inneren Block und einem härteren äußeren Block zu erhalten. Zur Synthese der einzusetzenden Alkoxyamine wurde von Edukten mit Ethylgruppen, mit vinyllischen Doppelbindungen und mit Isopropylgruppen sowie unterschiedlichen Naphthalin- und Phenanthrenderivaten mit Ethylgruppen ausgegangen. Mit diesen hergestellten Alkoxyaminen sollte zunächst die Homopolymerisation von Styrol untersucht werden. Durch Variation der Temperatur und Konzentration der Alkoxyamine sollten die Kinetik und allgemein gültige Grundsätze der kontrollierten radikalischen Polymerisation überprüft werden. Des weiteren sollte die Copolymerisation von Styrol mit verschiedenen Acrylaten, deren Homopolymerisation und der Einsatz der Homo- bzw. Copolymere als Makroinitiatoren in einer Blockcopolymerisation untersucht werden.

4.1 Synthesekonzept der multifunktionellen Alkoxyamine mit TEMPO, TIPNO und BIPNO

Abbildung 42 zeigt die verschiedenen Synthesewege und die Produkte, die jeweils erhalten werden. Für die Nitroxide TIPNO und TEMPO wurde die Reaktion mit Di-*tert*-butylperoxyoxalat **15** (DBPOX) gewählt, während für BIPNO der Mangan-katalysierte Reaktionsweg beschritten wurde. Als Edukte wurden Derivate ausgewählt, die Vergleiche mit Polymerisationen von Styrol zuließen, wie Styrol, Ethylbenzol und Cumol, bei denen Phenylethyl- bzw. Phenylcumylradikale entstehen, die strukturähnlich zum Polystyrolkettenende sind.

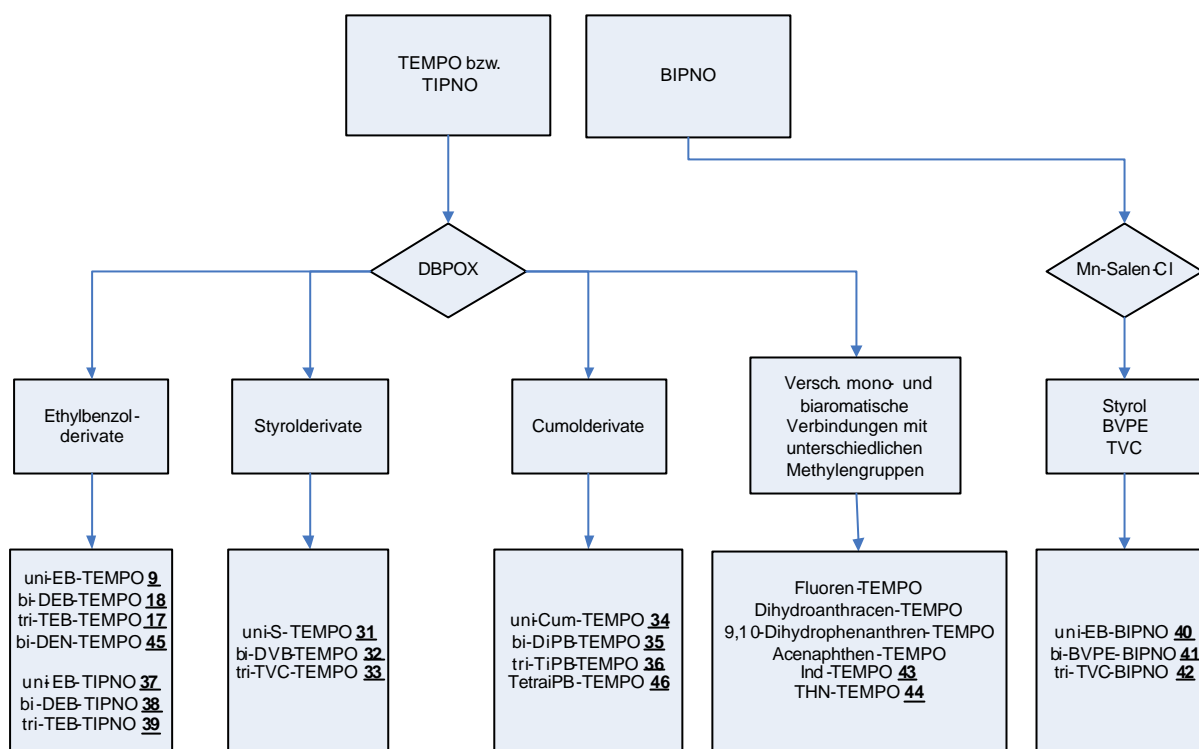


Abb. 42: Syntheschema der Alkoxyamine mit den Nitroxiden TEMPO, TIPNO und BIPNO und den Edukten mit Ethyl-, Vinyl- bzw. Isopropylgruppe sowie verschiedenen aromatischen Verbindungen mit einer oder mehreren Methylengruppen

4.1.1 Synthese von Alkoxyaminen aus Ethylbenzol-, Styrol- und Cumolderivaten mit Di-*tert*-butylperoxyoxalat

Zur Synthese der Alkoxyamine wurden unterschiedliche Nitroxide verwendet. Hauptsächlich kam dabei das stabile, kommerziell erhältliche TEMPO 1 zum Einsatz. Da die Möglichkeiten in Bezug auf die Monomerauswahl aufgrund von Nebenreaktionen bei TEMPO-Alkoxyaminen jedoch begrenzt sind (z.B. Acrylathomopolymerisation), wurde auf TIPNO 2, ein Nitroxid der sogenannten zweiten Generation, zu der auch SG1 3 gehört, zurückgegriffen. Ein Nachteil gegenüber TEMPO ist die Instabilität dieser Nitroxide aufgrund ihres α -Wasserstoffatoms. Für die Herstellung von TIPNO wurde die von Braslau und Hawker¹⁵⁷ vorgeschlagene Arbeitsvorschrift herangezogen. Abbildung 43 stellt den Reaktionsweg dar. Im Vergleich zu Hawker wurde die Reaktionszeit auf 24 h verlängert, wodurch jedoch keine weitere Steigerung der Ausbeute erzielt werden konnte (vgl. Lit.¹⁵⁷: 84 %).

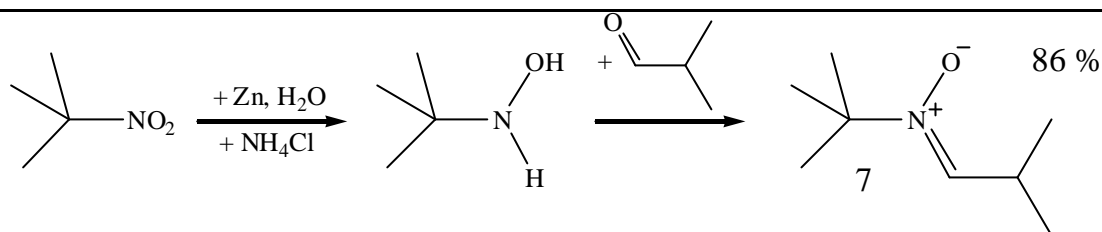


Abb. 43: Synthese von *N*-tert-Butyl-**7**-isopropyl nitron aus *tert*-Nitrobutan und Isobutyraldehyd nach Hawker et al.¹⁵⁷

Die Umsetzung des erhaltenen Nitrons mit Phenylmagnesiumbromid zum Nitroxid ist in Abbildung 44 dargestellt. Die überaus gute Ausbeute (vgl. Lit.¹⁵⁷: 60%) konnte jedoch nicht erzielt werden, da es Probleme bei der Grignardreaktion gab, wobei sich das Nebenprodukt Biphenyl bildete, das auch die säulenchromatographische Reinigung von TIPNO erschwerte.

Das sehr viel stabilere kommerziell erhältliche Nitroxid TEMPO konnte wie erhalten eingesetzt werden.

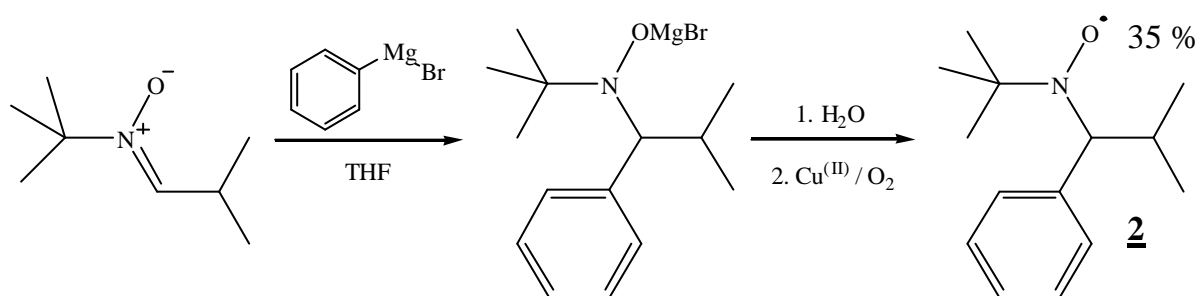


Abb. 44: Synthese von TIPNO nach Hawker et al.¹⁵⁷

Die Synthese der Alkoxyamine basierend auf den N-Oxylen TEMPO und TIPNO erfolgte durch die Reaktion mit dem schon bei Raumtemperatur zerfallenden Di-*tert*-butylperoxyoxalat (DBPOX). Es sind somit schonende Reaktionsbedingungen möglich, die gerade für die instabileren Alkoxyamine von Vorteil sind.

Die Synthese von DBPOX erfolgte nach der Vorschrift von Bartlett et al.¹¹⁵ und wurde aus *tert*-Butylhydroperoxid und Oxalyldichlorid in mit Pyridin versetztem Pentan hergestellt. Die Ausbeute betrug 84 %. Bartlett et al. erzielten eine fast quantitative Ausbeute, die jedoch nur durch Eindampfen des Lösungsmittels erhalten werden konnte. In dieser Arbeit wurde die Aufarbeitung etwas variiert. Anstatt die mit Wasser gewaschene organische Phase einzudampfen, wurde sie in den Kühlschrank bei -20 °C gestellt und damit ein Auskristallisieren reiner DBPOX-Kristalle erzielt. Im Hinblick auf die folgenden Alkoxyaminesynthesen wurde diese Variante als die bessere angesehen, da so die Gefahr von Verschmutzungen, welche durch Abdampfen wahrscheinlicher wären, geringer ist.

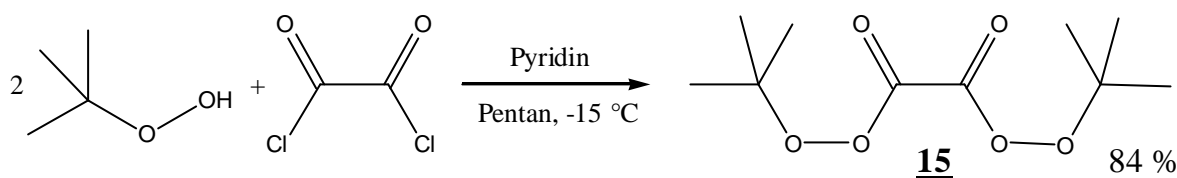


Abb. 45: Synthese von Di-tert-butylperoxyoxalat (DBPOX)¹¹⁵

DBPOX zerfällt schon bei Raumtemperatur nach folgendem Mechanismus in CO₂ und *tert*-Butoxyradikale:

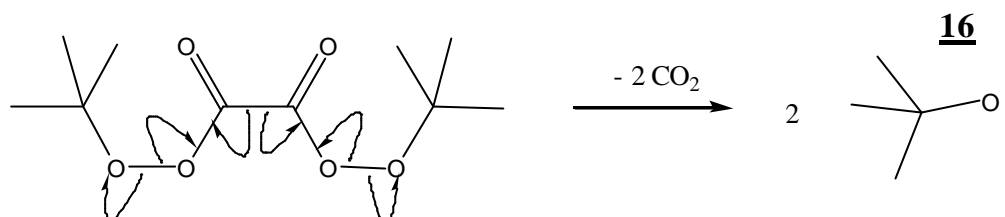


Abb. 46: Zerfallsmechanismus von DBPOX nach Bartlett et al.¹¹⁵

Da das Peroxalat explosiv ist, sollten beim Umgang keine metallischen Gegenstände benutzt werden und es sollte zu keiner mechanischen Beanspruchung der Kristalle (besonders im trockenen Zustand) zum Beispiel durch Reibung kommen.

Das jeweilige Edukt wurde in Anlehnung an Miura et al.^{105,106} mit TEMPO bzw. TIPNO und DBPOX in Benzol zum Alkoxyamin umgesetzt, eingengt und säulenchromatographisch gereinigt. In Abbildung 47 ist das Reaktionsschema am Beispiel von Ethylbenzol dargestellt.

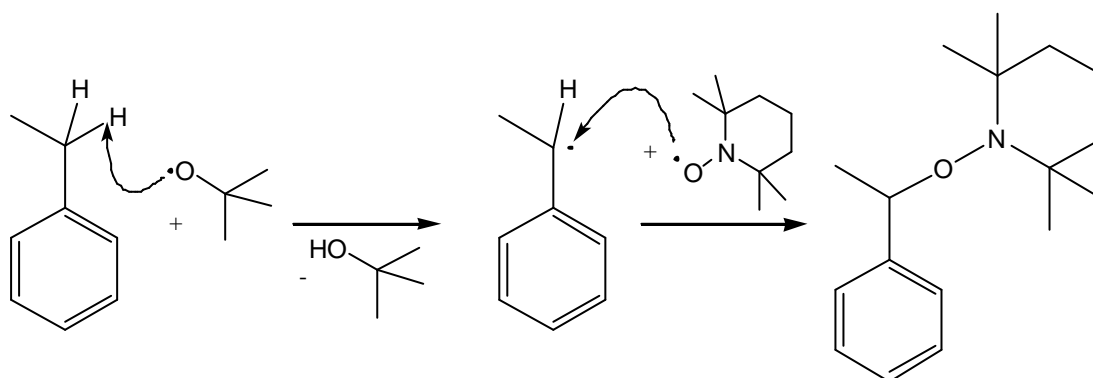


Abb. 47: Reaktionsmechanismus für die Alkoxyaminsynthese mit DBPOX am Beispiel von Ethylbenzol

Beim Einsatz von Ethylbenzol bzw. Cumol wird ein Wasserstoffradikal durch das *tert*-Butoxyradikal abstrahiert, bei Vorhandensein einer Vinylgruppe erfolgt eine Addition an die Doppelbindung. Das jeweils entstehende Eduktradikal wird durch das eingesetzte N-Oxyl unter Bildung des gewünschten Alkoxyamins reversibel terminiert.

Eine Kombination des N-Oxyls mit dem *tert*-Butoxyradikal erfolgt wenn überhaupt nur in sehr geringem Maße.

Die Reaktion wurde für das bi- und trifunktionelle Alkoxyamin **18** und **17** optimiert, indem verschiedene Einflußgrößen variiert und die Auswirkungen auf das Produkt untersucht wurden. Es wurde dabei das Nitroxid TEMPO verwendet und folgende Parameter untersucht: TEMPO-Menge, DBPOX-Menge und -Zugabe, Temperatur und Lösungsmittel. Für alle Versuchen wurde die gleiche Ansatzgröße (Mikroansatz) gewählt. Das Reaktionsgemisch wurde jeweils auf die gleiche Weise aufgearbeitet und säulenchromatographisch getrennt. Dabei wurde das gesamte Eluat bis zur Nitroxidfraktion gesammelt und eingengt. Da nur sehr wenig Produkt erhalten wurde, konnten lediglich die Umsätze ermittelt und NMR-Untersuchungen durchgeführt werden. Tabelle 3 stellt die durchgeführten Reaktionen und die dabei variierten Parameter (fett) vor.

Tabelle 3: Übersicht über die variierten Syntheseparameter (fett) bei der Optimierung der Synthese des bi- und trifunktionellen Alkoxyamins **18** und **17** mit DBPOX

| | Versuch | TEMPO-Äq. | DBPOX | Temperatur | Benzol | Ausbeute |
|--------------|---------|-------------|--------------------|-------------|-----------|----------|
| | KM | [Äq./Edukt] | Zugabeart | [°C] | [ml] | [%] |
| bi-EB-TEMPO | 381 | 2 | 1 Portion | 35 | 10 | 62 |
| | 382 | 4 | 1 Portion | 35 | 10 | 86 |
| | 383 | 4 | 5 kl. Port. | 35 | 10 | 91 |
| | 384 | 4 | 5 kl. Port. | 45 | 10 | 75 |
| | 385 | 4 | 5 kl. Port. | 0-20 | 10 | 67 |
| | 386 | 4 | 5 kl. Port. | 35 | 5 | 88 |
| | 66 | 4 | ½ DBPOX | 35 | 10 | 46 |
| | 89 | 4 | 5 kl. Port. | 35 | 20 | 52 |
| tri-EB-TEMPO | 611 | 3 | 1 Portion | 35 | 10 | 57 |
| | 612 | 6 | 1 Portion | 35 | 10 | 76 |
| | 613 | 6 | 5 kl. Port. | 35 | 10 | 82 |
| | 614 | 6 | 5 kl. Port. | 45 | 10 | 67 |
| | 615 | 6 | 5 kl. Port. | 0-20 | 10 | 57 |
| | 616 | 6 | 5 kl. Port. | 35 | 5 | 80 |
| | 617 | 6 | ½ DBPOX | 35 | 10 | 34 |

Da die eingesetzten Edukte mehr als eine zu reagierende Gruppe haben, ist es als erstes interessant, den Anteil an Nitroxid zu verändern und die Auswirkungen auf das erhaltene Produkt zu ermitteln. Es zeigt sich, dass die Verdoppelung der Menge des eingesetzten Nitroxids eine deutliche Steigerung der Ausbeute ermöglicht. So erhält man für 2 Äq. Nitroxid bzgl. Edukt eine Ausbeute von 57-62 % (KM 382 und 612), die sich beim Einsatz von 4 Äq. auf 76-86 % steigern lässt. Der stöchiometrische

Einsatz an Nitroxid reicht demnach nicht aus, um eine gute Umsetzung der reaktiven Gruppen zu gewährleisten. Eine weitere Variation wurde nicht untersucht, da mit dem doppelten Überschuss an Nitroxid schon eine beachtliche Menge eingesetzt und mit noch mehr Nitroxid keine nennenswerte Umsatzsteigerung zu erwarten ist.

Als zweiter Reaktionsparameter wurde die Art der Zugabe des Peroxyoxalats variiert. Die Portion wurde dabei auf einmal hinzugesetzt (KM 382 und KM 612) oder in fünf Portionen aufgeteilt, die im Abstand von 2 Stunden hinzugegeben wurden (KM 383 und KM 613). Damit wurde erreicht, dass die Radikale alle auf einmal entstehen oder aber, dass sie über die Reaktionszeit verteilt gebildet werden. Es wird gefunden, dass sich eine verteilte Zugabe von DBPOX zwar nicht signifikant aber doch positiv auf den Umsatz auswirkt. Während bei der sofortigen Zugabe ein Umsatz von 86 bzw. 76 % erreicht wird, erhöht er sich bei der verteilten Zugabe auf 91 bzw. 82 %.

Als dritter Parameter wurde der Einfluss der Peroxyoxalatmenge untersucht. Es wurde das 1,05fache vom Nitroxid eingesetzt und diese Menge in KM 66 und 617 halbiert. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Halbierung auch eine Halbierung der Umsätze zur Folge hat. Obwohl die Radikale dann in stöchiometrischer Anzahl vorliegen, ist eine Halbierung der DBPOX-Menge nicht effizient.

Weiterhin wurde der Einfluss der Temperatur untersucht. Es wurde dabei zwischen 45 °C, 35 °C und 0-20 °C variiert. Es ist die Tendenz zu erkennen, dass eine zu hohe Temperatur (45 °C) und auch die Kühlung mit Eis über 10 h und anschließende Erwärmung auf Raumtemperatur bei einer Reaktionszeit von 24 h nicht geeignet erscheint. Bei der Reaktion bei 45 °C war die CO₂-Entwicklung sehr heftig und eine Entfärbung des Reaktionsgemisches war schon nach ca. 20 min. eingetreten. Trotz oder gerade wegen dieser schnellen und heftigen Reaktion scheint es zu Nebenreaktionen zu kommen, welche die Ausbeute schmälern (nur 75 bzw. 67 % statt 91 und 82 % bei 35 °C). Auch die Kühlung mit Eis trug nicht dazu bei, die Ausbeute zu erhöhen. Die Reaktion wurde deutlich verlangsamt, so dass während der gesamten Kühlungszeit noch freies TEMPO an der roten Färbung der Lösung zu erkennen war. Langsames Erwärmen über Nacht auf Raumtemperatur bewirkte zwar die Entfärbung der Lösung, jedoch ist der Umsatz mit 67 bzw. 57 % unterhalb dem der beiden anderen gewählten Temperaturen. Mit 35 °C wurde somit ein guter Kompromiss zwischen einem zu langsamen und zu heftigen Reaktionsablauf gefunden. Eventuell würde eine Verlängerung der Reaktionszeit bei der niedrigeren Temperatur den Umsatz noch anheben.

Schließlich erwies sich die Lösungsmittelmenge als untersuchenswert erwiesen. Es wurden 5, 10 und 20 mL Benzol eingesetzt. Zwischen den beiden Volumina 5 und 10 mL scheint es keine großen Unterschiede hinsichtlich der Ausbeute zu geben. Sie

liegt mit 88-91 % und 82-80 % recht nahe beieinander. Erst die Verdünnung auf 20 mL verursacht einen Einbruch der Ausbeute auf 52 bzw. 36 %.

Insgesamt ist festzustellen, dass die verteilte Zugabe von 1,05 Äq. des Peroxyoxalats bei einer Temperatur von 35 °C mit 4 Äq. Nitroxid am effizientesten ist. Dabei sollte nicht zuviel Lösungsmittel benutzt werden. Für das trifunktionelle Alkoxyamin tri-TEB-TEMPO wurde insgesamt eine etwas geringere Ausbeute gefunden als für bi-DEB-TEMPO. Dies ist hauptsächlich der sterischen Hinderung der TEMPO-Moleküle untereinander zuzuschreiben, durch die eine Anlagerung von drei TEMPO-Molekülen an den Benzolring erschwert ist. Die *para*-Stellungen der beiden Ethylgruppen beim bifunktionellen Alkoxyamin sind weit genug voneinander entfernt. Hier sollte eine Anlagerung von TEMPO weniger erschwert sein. Es wurde ebenfalls versucht, aus Hexaethylbenzol ein hexafunktionelles Alkoxyamin auf dem gleichen Weg herzustellen. Hier wurde jedoch so gut wie keine Reaktion mit TEMPO beobachtet, die Reaktionslösung blieb rot gefärbt. Die Ergebnisse aus Elementaranalyse und NMR lassen darauf schließen, dass sich kein TEMPO anlagern konnte.

Mit den optimierten Bedingungen (KM 383 und 613; grau hinterlegt) wurden die uni-, bi- und trifunktionellen Alkoxyamine aus Ethylbenzol, Cumol und Styrol sowie den mono- und biaromatischen Verbindungen hergestellt.

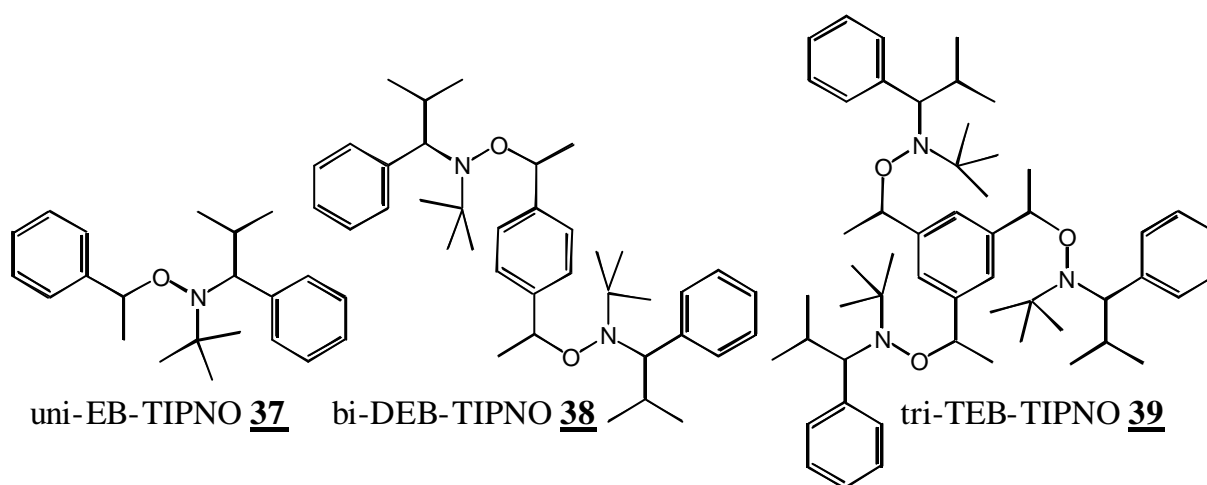


Abb. 48: Alkoxyamine aus Ethylbenzolderivaten mit TIPNO

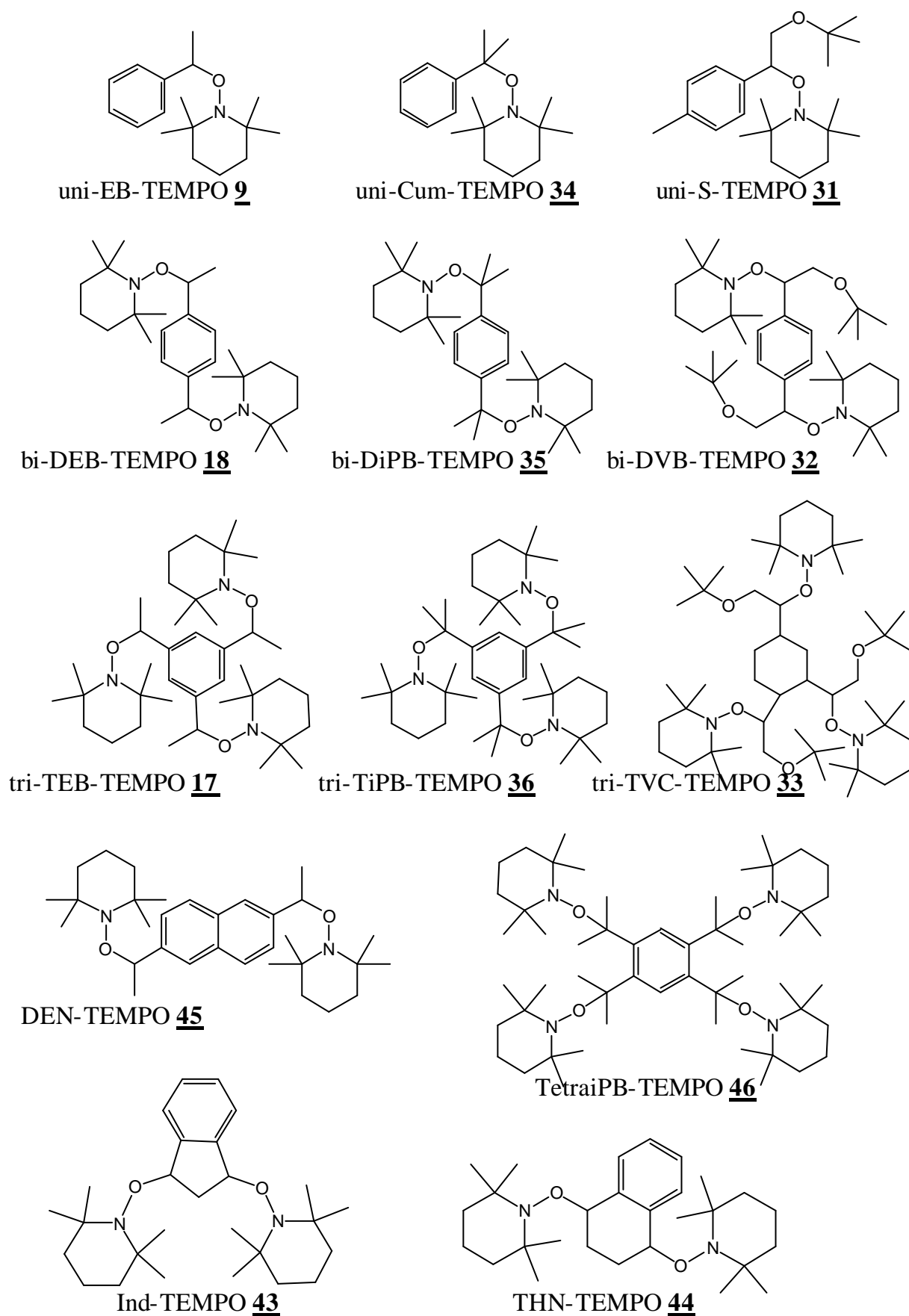


Abb. 49: Alkoxyamine aus Ethyl-, Cumyl- und Vinylbenzolderivaten sowie aus Indan und Tetrahydronaphthalin mit TEMPO

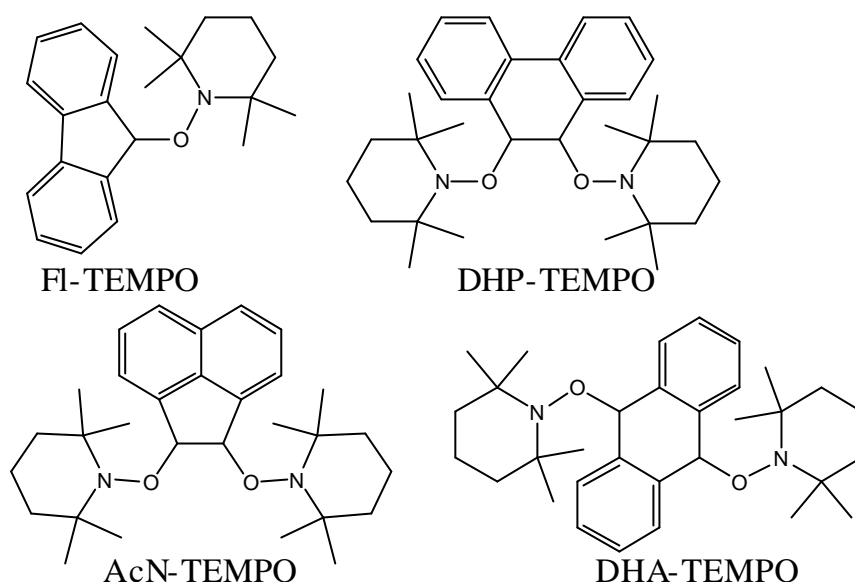


Abb. 50: Alkoxyamine von kondensierten Hydroaromaten mit TEMPO, die nicht hergestellt werden konnten

Die Daten zur Synthese sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Es ist zu erkennen, dass für die unifunktionellen Alkoxyamine mit 89-97 % sehr gute Ausbeuten erreicht werden konnten. Auch sonst sind weitestgehend gute Ausbeuten mit der DBPOX-Synthesemethode zu erzielen. Eine umsatzmindernde Wirkung ist vor allem bei den multifunktionellen Alkoxyaminen zu erkennen. Wie schon diskutiert, werden durch sterische Effekte nicht alle Eduktgruppen umgesetzt, obwohl ein Überschuß an Nitroxid vorhanden ist. Diese Erkenntnisse werden durch die Untersuchung der Alkoxyamine (Kapitel 4.1.3) bestätigt.

Die Reaktivität der Eduktkohlenwasserstoffe nimmt z.B. in der Reihe der Ausgangsverbindungen für unifunktionelle Alkoxyamine mit der Tendenz Cumol > Ethylbenzol > Styrol ab. Mit Hilfe von semiempirischen quantenmechanischen Berechnungen (MOPAC, PM3) von Drache et al.¹⁵⁸ lässt sich diese Reihenfolge begründen. Demnach ist es leichter, das Wasserstoffatom aus Cumol zu abstrahieren als aus Ethylbenzol, da das intermediär gebildete Eduktradikal bei Cumol durch zwei Methylgruppen mit positivem induktivem Effekt stabilisiert wird, während bei Ethylbenzol nur eine Methylgruppe diese Funktion ausübt.

Tabelle 4: Übersicht über die TEMPO- und TIPNO-Alkoxyamine, Reaktionsdauer: 24 h, Temperatur: 35 °C, Lösungsmittel: Benzol (bzw. Edukt), DBPOX Zugabe in kleinen Portionen

| <u>Alkoxyamin</u> | <u>Nr.</u> | <u>Edukt</u> | <u>Nitroxid</u> | <u>Molverhältnis</u> <u>Edukt : Nitroxid : DBPOX</u> | <u>Ausbeute</u> | <u>Schmelzpunkt</u> <u>Edukt - Produkt</u> |
|-------------------|------------|--------------|-----------------|---|-----------------|---|
| uni-EB-TEMPO | 9 | EB | TEMPO | LM : 1 : 1,05 | 97 % | fl. - fest, aber n.b. |
| bi-DEB-TEMPO | 18 | DEB | TEMPO | 1 : 2,25 : 2,36 | 60 % | fl. - 144 °C |
| tri-TEB-TEMPO | 17 | TEB | TEMPO | 1 : 3,5 : 3,85 | 71 % | Öl |
| uni-S-TEMPO | 31 | S | TEMPO | LM : 1 : 1,05 | 91 % | fl. - 97 °C |
| bi-DVB-TEMPO | 32 | DVB | TEMPO | 1 : 2,5 : 2,5 | 59 % | Öl |
| tri-TVC-TEMPO | 33 | TVC | TEMPO | 1 : 3,1 : 3,41 | 48 % | Öl |
| uni-Cum-TEMPO | 34 | Cum | TEMPO | 1 : 1,25 : 1,25 | 98 % | Öl |
| bi-DiPB-TEMPO | 35 | DiPB | TEMPO | 1 : 2 : 2,1 | 74 % | Öl |
| tri-TiPB-TEMPO | 36 | TiPB | TEMPO | 1 : 3 : 3,153 | 76 % | |
| Ind-TEMPO | 43 | Indan | TEMPO | 1 : 4 : 4,2 | 59 % | ölig, tlw. krist. |
| THN-TEMPO | 44 | THN | TEMPO | 1 : 5 : 5,25 | 78 % | ölig, tlw. krist. |
| DEN-TEMPO | 45 | DEN | TEMPO | 1 : 2,5 : 2,5 | 43 % | 50 °C - 186 °C |
| TetraiPB-TEMPO | 46 | TetraiPB | TEMPO | 1 : 5 : 5 | 78 % | fest |
| Fl-TEMPO | | Fluoren | TEMPO | 1 : 1 : 1,05 | - | fest |
| DHA-TEMPO | | DHA | TEMPO | 1 : 2,5 : 2,63 | - | fest |
| DHP-TEMPO | | DHP | TEMPO | 1 : 2,5 : 2,63 | - | fest |
| AcN-TEMPO | | AcN | TEMPO | 1 : 2,5 : 2,63 | - | fest |
| uni-EB-TIPNO | 37 | EB | TIPNO | 1 : 1 : 1 | 89 % | Öl |
| bi-DEB-TIPNO | 38 | DEB | TIPNO | 1 : 2,25 : 2,36 | 40 % | Öl |
| tri-TEB-TIPNO | 39 | TEB | TIPNO | 1 : 3,25 : 3,42 | 35 % | Öl |

Die anellierte Hydroaromaten werden nur zum Teil zu Alkoxyaminen umgesetzt. So konnte für DHA, DHP, AcN und Fluoren keine Alkoxyaminbildung beobachtet werden. Dies konnte durch die Untersuchungen mit der GPC bestätigt werden (Kap. 4.1.3). Es wird angenommen, dass elektronische Effekte oder die sterisch durch zwei aromatische Ringe gehinderte Anlagerung des TEMPO dafür verantwortlich sind. Indan und Tetrahydronaphthalin konnten zu Alkoxyamin umgesetzt werden.

4.1.2 Synthese von Alkoxyaminen aus Edukten mit Vinylgruppen unter Verwendung von Mn(Cl)Salen-Katalysator

In diesem Kapitel soll die von Dao et al.¹²² erstmals vorgestellte Mn-katalysierte Synthese von Alkoxyaminen untersucht und nachvollzogen werden. Dabei soll ein neues Nitroxid, BIPNO **30**, eingesetzt und jeweils uni-, bi- und trifunktionelle Alkoxyamine mit der Mn-katalysierten Synthesemethode hergestellt werden. Die isolierten Alkoxyamine wurden anschließend charakterisiert.

Das Nitroxid der zweiten Generation TIPNO **2** hat ein chirales Kohlenstoffatom. Bei

der Reaktion zum Alkoxyamin bildet sich ein Diastereomerengemisch aus. Durch Austausch des Phenylrings durch eine zweite Isopropylgruppe wurde das chirale zum achiralen Kohlenstoffatom umgewandelt. Die Reaktion ist in Abb. 51 dargestellt. Danach wurde statt Phenylmagnesiumbromid Isopropylmagnesiumbromid eingesetzt. Ansonsten wurde die Synthese in gleicher Weise wie bei TIPNO durchgeführt. Die Ausbeute war mit 39 % nicht sehr hoch. Auch hier war die Herstellung und Umsetzung des Grignardreagenzes mit dem Nitron problematisch, was zu Nebenprodukten führte. Die dadurch verringerte Ausbeute des Grignardreagenzes wurde nicht bestimmt. Es blieben aber einige Mg-Späne unumgesetzt zurück, so dass schon dieser Umsatz geringer als erwartet ausfiel. Eventuell wäre mit dem Einsatz von kommerziell erhältlichem Isopropylmagnesiumchlorid eine höhere BIPNO-Ausbeute erreichbar, da die Grignardreaktion damit umgangen und reines Grignardreagenz eingesetzt werden könnte.

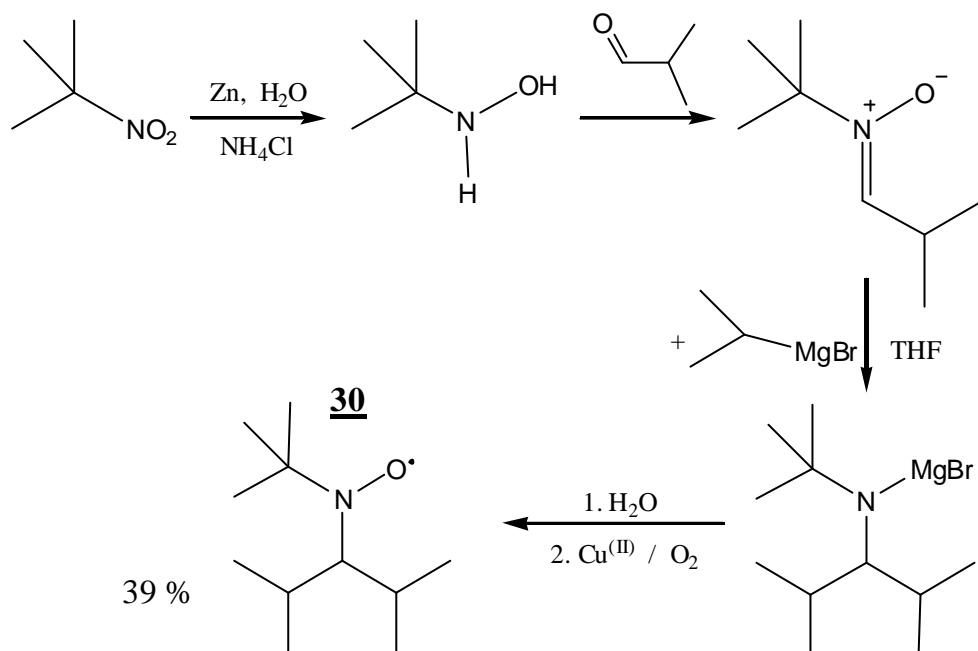


Abb. 51: Synthese des Nitroxids BIPNO **30**

Als Edukte wurden für das unifunktionelle Alkoxyamin Styrol (S), für das bifunktionelle Alkoxyamin 1,2-Bis-(4-vinyl-phenyl)-ethan **27** (BVPE) und für das trifunktionelle Alkoxyamin 1,2,4-Trivinylcyclohexan (TVC) eingesetzt. Während Styrol und 1,2,4-Trivinylcyclohexan kommerziell erhältlich sind, wurde BVPE in Anlehnung an die Literaturvorschriften von Bothe et al.^{159,153} und anderen^{130,131} durch die Grignardreaktion von *p*-Vinylbenzylmagnesiumchlorid hergestellt und in 68 % Ausbeute erhalten.

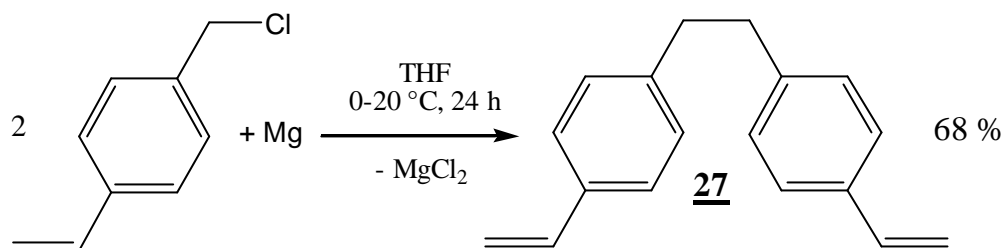


Abb. 52: Synthese von 1,2-Bis-(4-vinyl-phenyl)-ethan (**27**) BVPE aus 4-Vinyl-benzylchlorid

Der Einsatz des Jacobsen-Katalysators gestaltet sich von der Durchführung und Aufarbeitung sehr unkompliziert. Außerdem erhält man gute bis sehr gute Ausbeuten des Alkoxyamins. Ein großer Nachteil im wirtschaftlichen Sinne ist jedoch der hohe Preis der kommerziell nur enantiomerenrein erhältlichen Form. Bothe et al.^{153,159} synthetisierten in Anlehnung an Braslau et al.¹²⁴ in unserem Arbeitskreis als gute und kostengünstige Alternative einen strukturähnlichen Mn-Katalysator, Mn(Cl)Salen **23**, der in dieser Arbeit verwendet wurde. Ausgehend vom Liganden Salen, welcher aus Salicylaldehyd und Ethylendiamin durch Kondensation problemlos herzustellen, aber auch kommerziell erhältlich ist, konnte die Komplexierungsreaktion in Methanol statt Ethanol¹⁶⁰ bzw. Ethanol/Toluol¹⁶¹ gut durchgeführt werden. Es wurde in sehr konzentrierter Lösung gearbeitet und 2 Äq. Manganacetat für eine vollständige Umsetzung des Salens eingesetzt (Abb. 23).

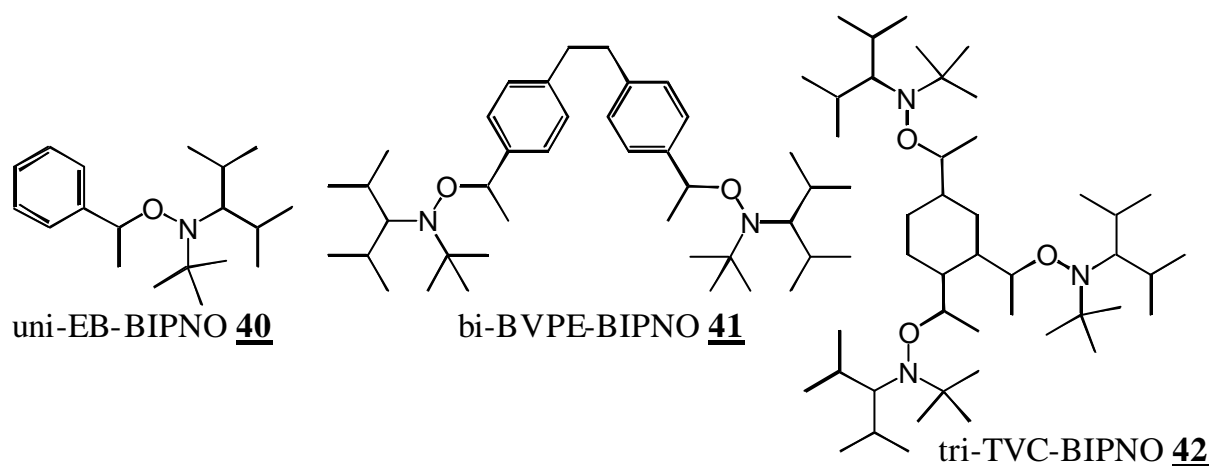


Abb. 53: Übersicht der hergestellten Alkoxyamine mit BIPNO

Bothe et al.¹⁵³ untersuchte und optimierte die Reaktionsbedingungen für die Synthese von Alkoxyaminen. Es wurde bei Einsatz von 16 % Katalysator mit Luft ein Umsatz von 42 %, mit Di-*tert*-butylperoxid jedoch nur von 32 % erzielt. Mit den erarbeiteten Reaktionsbedingungen wurden die uni-, bi- und trifunktionellen Alkoxyamine basierend auf BIPNO hergestellt. Dabei wurden für das unifunktionelle 2 Äq., für das bifunktionelle 4 Äq. und für das trifunktionelle Alkoxyamin 6 Äq. NaBH₄ / Edukt

verwendet, um so der größeren Anzahl an reaktiven Gruppen Rechnung zu tragen. Außerdem wurde für die multifunktionellen Alkoxyamine jeweils der doppelte Überschuß an Nitroxid pro umzusetzender Gruppe eingesetzt. Eine Übersicht der synthetisierten Alkoxyamine ist in Abb. 53 dargestellt.

Laut der Synthesevorschrift (siehe Kapitel 3.1) konnten folgende Reaktionsparameter variiert werden, um so gezielt auf die Reaktion Einfluß nehmen zu können.

Es wurde, im Gegensatz zu Dao et al.¹²², auf das Oxidationsmittel verzichtet, da das Rühren an Luft nach Bothe et al.¹⁵³ ebenfalls eine gute Ausbeute erzielt. Weiterhin wurden das Lösungsmittel und die Katalysatormenge variiert und das Reaktionsvolumen so gering wie möglich gehalten. Diese Parameter wurden so gewählt, dass ein möglichst hoher Umsatz erreicht und störende Nebenprodukte minimiert wurden.

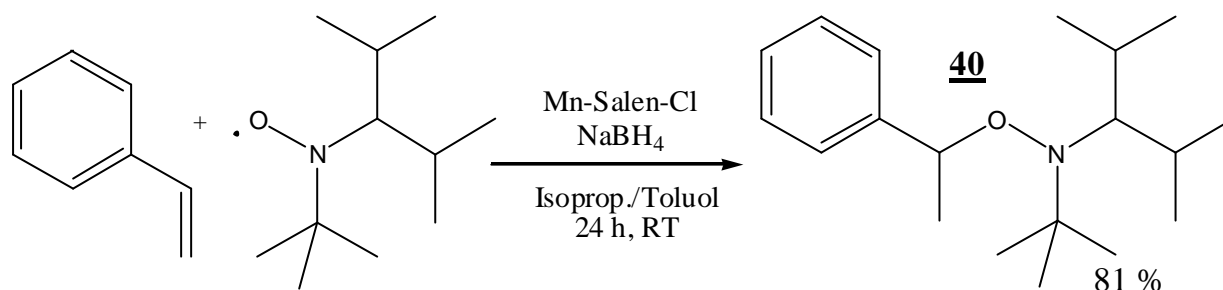


Abb. 54: Synthese des unifunktionellen Alkoxyamins uni-EB-BIPNO **40**

Tabelle 5 gibt einen Überblick über die Versuchsparemeter und Ergebnisse der Alkoxyaminsynthese.

Tabelle 5: Alkoxyamine des Nitroxids BIPNO **30**, Reaktionsdauer: 24 h, Raumtemperatur

| Alkoxyamin | Edukt | Edukt | BIPNO | NaBH ₄ | Katalysator | Ausbeute | Bemerkungen |
|---------------|-------|--------|--------|-------------------|---------------|----------|------------------------------|
| | | [mmol] | [mmol] | [mmol] | [mmol / mol%] | [%] | |
| uni-S-BIPNO | S | 10 | 10 | 20 | 1,5 / 15 | 81 | 10 ml Isopropanol |
| bi-BVPE-BIPNO | BVPE | 10 | 40 | 40 | 6 / 15 | 90 | 30 ml Isoprop. 3ml Toluol |
| tri-TVC-BIPNO | TVC | 10 | 60 | 60 | 9 / 15 | 12 | 50 ml Isoprop. 5ml Toluol |

Für die uni- und bifunktionellen Alkoxyamine **40** und **41** wird mit 81 bzw. 90 % eine gute Ausbeute erzielt. Auffallend ist der im Gegensatz dazu sehr niedrige Umsatz für das trifunktionelle Alkoxyamin (12 %). Der Grund für die für diese Reaktion untypische Ausbeute wird in dem Edukt 1,2,4-Trivinylcyclohexan gesehen, dessen Sesselkonformation nicht geeignet scheint, für den Übergangszustand der Mn-katalysierten Reaktion. Für aromatische Edukte wird dies nicht gefunden. Dao et al.¹²² erhalten mit 56 % die niedrigste Ausbeute für Divinylbenzol.

4.1.3 Charakterisierung der Alkoxyamine

Die Charakterisierung der in den Kapiteln 4.1.1 und 4.1.2 hergestellten Alkoxyamine mit TEMPO, TIPNO und BIPNO erfolgte mit Hilfe von NMR, Elementaranalyse, GPC und MALDI-ToF. Wie in Kapitel 4.1.1 festgestellt wurde, konnten besonders die trifunktionellen Alkoxyamine nur in geringer Ausbeute erhalten werden. Es liegt die Vermutung nahe, dass die sterisch gehinderte Anlagerung von drei Nitroxidmolekülen an ein Zentralkmolekül dafür verantwortlich ist. Aufgrund dieser Ergebnisse soll die durchgeführte Strukturaufklärung der erhaltenen Alkoxyamine im folgenden erläutert werden.

Die NMR-Untersuchungen geben zum Teil Hinweise auf unumgesetzte Alkylgruppen des Edukts. So sind z.B. die chemischen Verschiebungen der Protonen von Ethyl- oder Isopropylgruppen vorhanden.

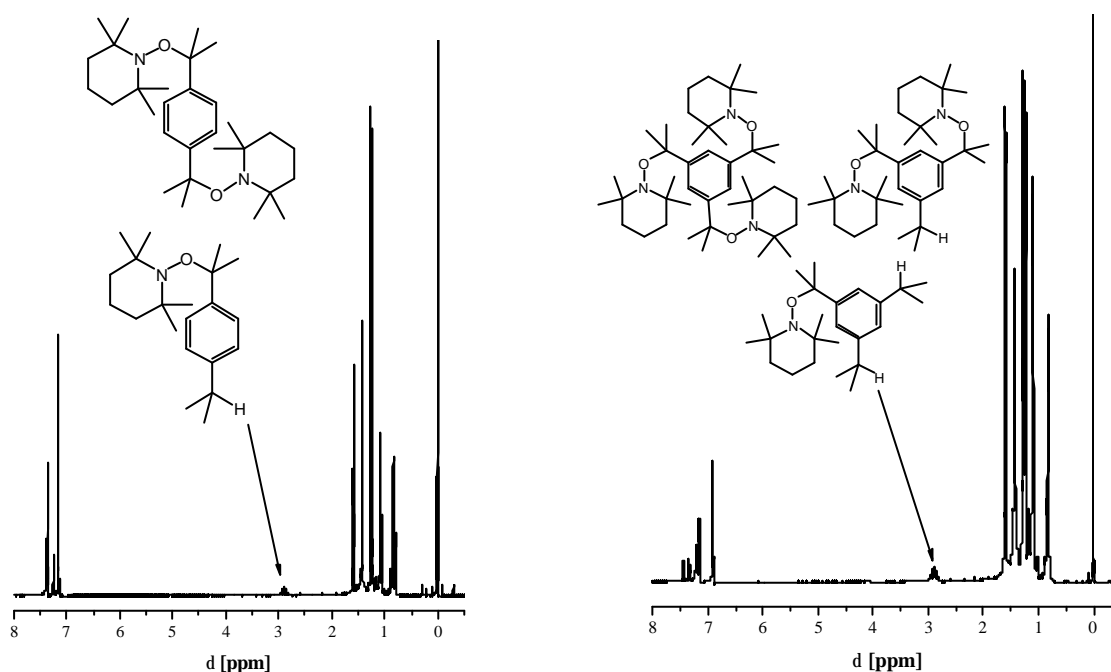


Abb. 55: ^1H -NMR-Spektren von bi-DiPB-TEMPO **35** und tri-TiPB-TEMPO **36** in *d*-Chloroform (200 MHz)

Diese sind im allgemeinen bei den trifunktionellen Alkoxyaminen, wie z.B. tri-TEB-TEMPO oder tri-TiPB-TEMPO ausgeprägter zu erkennen, als bei den bifunktionellen. In Abbildung 55 sind die NMR-Spektren von bi-DiPB-TEMPO und tri-TiPB-TEMPO dargestellt. Bei $\delta = 2,87$ sind die Peaks der Methin-Wasserstoffe der Isopropylgruppen zu erkennen. Eine Quantifizierung mittels Integration erwies sich als schwierig bzw. unmöglich, da ausgeprägte Überlagerungen der Peaks keine genaue Zuordnung ermöglichten.

Die Untersuchungen mit Hilfe der Elementaranalyse erfolgten mit Schwierigkeiten, da es sich bei den Alkoxyaminen meist um ölige Substanzen handelt. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Spülung der zu vermessenden Proben mit Argon unvollständig verlief. Die Ergebnisse könnten durch restliche enthaltene Luft verfälscht sein. Sauerstoff- und Stickstoff-Anteile werden erst durch die Umsetzung des Eduktes zum Alkoxyamin erhalten. Da die Ermittlung der Sauerstoffanteile genauer erfolgt als die der Stickstoffanteile, wurden in den meisten Fällen nur erstere bestimmt. Die erhaltenen Daten der einzelnen Anteile der Elemente stimmen in den meisten Fällen nicht mit den für die reinen Alkoxyamine theoretisch erwarteten überein. In Tabelle 6 sind die experimentellen und theoretisch berechneten Daten gegenübergestellt. Die berechneten Anteile beziehen sich dabei auf reine Alkoxyaminprodukte. Eine relativ gute Übereinstimmung wird für die uni- und bifunktionellen TEMPO-, TIPNO- und BIPNO-Alkoxyamine auf Ethylbenzobasis sowie für die Alkoxyamine **43**, **44** und **45** erhalten. Dies deutet auf eine doch recht gute Umsetzung zum gewünschten Alkoxyamin hin. Die trifunktionellen Alkoxyamine **17**, **39** und **42** enthalten bis zu 32 % weniger Sauerstoff als theoretisch zu erwarten wäre. Bei den Alkoxyaminen **31**, **32** und **33** auf Styrolbasis werden ebenso Abweichungen zu niedrigeren Sauerstoffanteilen erhalten. Auch dieses Ergebnis spricht, in Übereinstimmung mit den aus den NMR-Untersuchungen erhaltenen Ergebnissen, für einen nicht vollständig stattgefundenen Umsatz. Für die Alkoxyamine **34** und **36** auf Cumolbasis wird ein höherer Sauerstoff-Anteil ermittelt. Dieses Ergebnis kann mit enthaltenem freiem TEMPO erklärt werden, welches durch Abspaltung aus den Edukten gebildet wird (das Öl dieser Alkoxyamine färbte sich nach einer gewissen Lagerungszeit leicht orange). Skene et al. finden eine deutlich niedrigere Aktivierungsenergie für die Thermolyse von **34** als von **9**.¹⁴⁰ Andererseits ist es ebenso denkbar, dass freies, im Überschuß eingesetztes Nitroxid trotz säulenchromatographischer Reinigung nicht abgetrennt wurde. In dem von Cresidio et al.¹⁰⁹ veröffentlichten Artikel werden für Cumol analoge Schwierigkeiten geschildert. Trotz einer Kombination von Säulenchromatographie und Kristallisation konnten sie das gewünschte Alkoxyamin nur mit einem restlichem Gehalt von 2,75 % freiem Nitroxid isolieren. Besonders hervorzuheben ist, dass die größten Abweichungen für die Alkoxyamine **33** und **42**, die mit 1,2,4-Trivinylcyclohexan dargestellt wurden, gefunden werden. Schon in Kapitel 4.1.2 wurde vermutet, dass die Sesselkonformation dieses Eduktes für die Umsetzung zum Alkoxyamin nicht geeignet ist (sehr geringer Umsatz). Diese Annahme wird durch die Ergebnisse aus der Elementaranalyse gestützt.

Tabelle 6: Ergebnisse aus der Untersuchung mit der Elementaranalyse: Gegenüberstellung der für reine Alkoxyamine theoretisch berechneten Anteile von O, H, N und C und der experimentell erhaltenen Werte

| Alkoxyamin | Sauerstoff [%] | | Wasserstoff [%] | | Stickstoff [%] | | Kohlenstoff [%] | |
|--------------------------|-------------------|------|--------------------|-------|-------------------|------|--------------------|-------|
| | ber. | exp. | ber. | exp. | ber. | exp. | ber. | exp. |
| uni-EB-TEMPO 9 | 6,48 | 6,49 | 10,05 | 9,89 | 5,36 | 5,13 | 78,11 | 79,86 |
| bi-DEB-TEMPO 18 | 7,32 | 7,33 | 10,88 | 9,99 | 6,18 | 6,00 | 75,63 | 79,86 |
| tri-TEB-TEMPO 17 | 7,64 | 6,75 | 11,07 | 11,21 | 6,69 | 6,19 | 74,59 | 74,29 |
| uni-S-TEMPO 31 | 9,21 | 7,89 | | | | | | |
| bi-DVB-TEMPO 32 | 10,87 | 9,75 | 10,95 | 10,12 | 4,76 | 3,83 | 73,42 | 78,95 |
| tri-TVC-TEMPO 33 | 11,29 | 7,66 | | | | | | |
| uni-Cum-TEMPO 34 | 5,81 | 6,94 | 10,61 | 10,82 | 5,09 | 4,93 | 78,49 | 77,39 |
| bi-DiPB-TEMPO 35 | 6,77 | 5,96 | | | | | | |
| tri-TiPB-TEMPO 36 | 7,16 | 8,25 | | | | | | |
| uni-EB-TIPNO 37 | 4,92 | 4,83 | | | | | | |
| bi-DEB-TIPNO 38 | 5,59 | 5,62 | | | | | | |
| tri-TEB-TIPNO 39 | 5,85 | 4,59 | | | | | | |
| uni-EB-BIPNO 40 | 5,49 | 5,51 | | | | | | |
| bi-BVPE-BIPNO 41 | 5,02 | 4,93 | | | | | | |
| tri-TVC-BIPNO 42 | 6,63 | 4,45 | | | | | | |
| Ind-TEMPO 43 | 7,47 | 7,45 | | | | | | |
| THN-TEMPO 44 | 7,23 | 7,32 | | | | | | |
| DEN-TEMPO 45 | 6,47 | 6,65 | | | | | | |

Es stellt sich jedoch das Problem, dass selbst nach der säulenchromatographischen Reinigung nur Produktgemische erhalten werden. Somit kann nicht wirklich eine exakte Molmasse berechnet werden. Mit Hilfe der Ergebnisse aus der Elementaranalyse kann infolgedessen keine Aussage über die Reinheit der Produkte gemacht werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Charakterisierung der synthetisierten Alkoxyamine stellt die Gelpermeationschromatographie (GPC) dar. Dabei wurden für eine Messung 3 mg des Alkoxyamins eingewogen, in THF gelöst und über drei Säulen („*Ultrastyrigel*[®] 100“ (2x) und „*Ultrastyrigel*[®] 500 Å“) der Firma Waters getrennt. Als Flußmittel wurde THF mit einer Flußstärke von 1 ml/min bei 25 °C verwendet. Die Messungen erfolgten mit einem R/I- und einen UV-Photoarraydetektor, mit dem Chromatogramme bei 254 nm erhalten wurden. Die UV-Detektion erwies sich dabei als empfindlicher. Für die N-Oxyl-terminierten Alkoxyamine wurde eine spezielle Kalibrierung, basierend auf PS-Standard, Edukten der Alkoxyamine und wenigen genau definierten und bekannten Alkoxyamin-Messungen durchgeführt.¹⁶² In Abbildung 56 ist die Kalibrierkurve dargestellt. Mit Hilfe der Kalibrierkurve lassen sich die nachfolgenden Messungen auswerten, indem die gemessene Elutionszeit eines

Produktpeaks einer bestimmten Molmasse und damit einer konkreten Produktspezies zugeordnet werden kann. Die Untersuchung zeigt, dass die unifunktionellen Alkoxyamine uni-EB-TEMPO **9**, uni-EB-TIPNO **37** und uni-EB-BIPNO **40** in nahezu bis vollständig reiner Form vorliegen.

Beispielhaft soll die Auswertung der Elutionskurven aus der GPC am Alkoxyamin uni-EB-TEMPO **9** näher erläutert werden. Erhalten wurde folgende Kurve des reinen Alkoxyamins und des Edukts Ethylbenzol (Abb. 57).

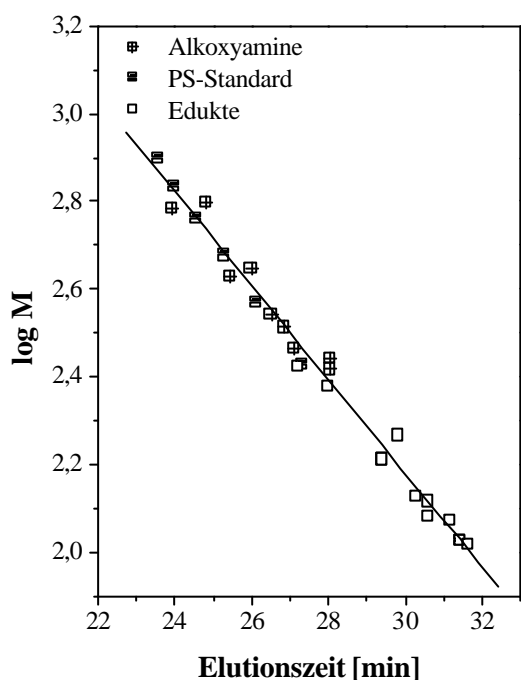


Abb. 56: Kalibriergerade zur Auswertung der Alkoxyaminuntersuchungen in der GPC

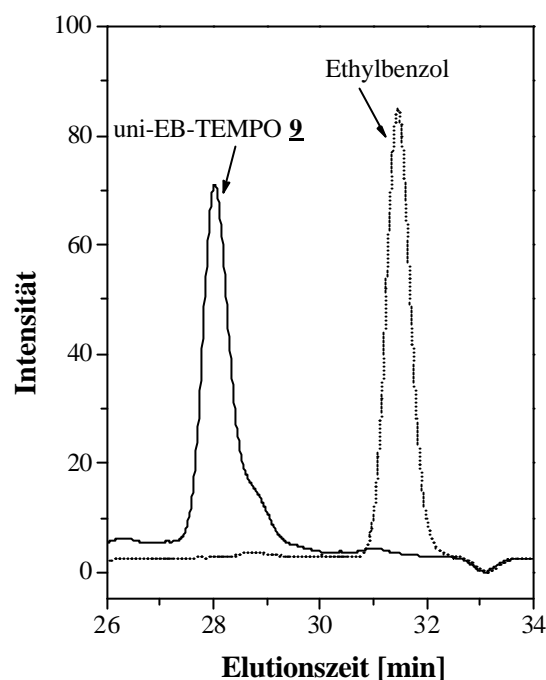


Abb. 57: Elutionskurven von Ethylbenzol und uni-EB-TEMPO **9**, UV-Detektion bei 254 nm

Es ist eine deutliche Verschiebung des Intensitätenpeaks und damit eine Molmassenzunahme zu erkennen. Die mit Hilfe der Kalibriergerade ermittelte Molmasse des unifunktionellen Alkoxyamins beträgt $M_{n(\text{GPC})} = 225,4 \text{ g/mol}$, was einer Abweichung von 1,7 % von der theoretisch berechneten Molmasse $M_{n(\text{theor})} = 229,4 \text{ g/mol}$ entspricht. Ähnliche Ergebnisse werden für die anderen unifunktionellen Alkoxyamine erhalten. Die Zuordnung der einzelnen Intensitätenpeaks ist damit sehr gut möglich und es kann zumindest eine qualitative Aussage über die Produktreinheit und die einzelnen enthaltenen Spezies erhalten werden.

Da beide Detektionsarten auf unterschiedlichen Meßprinzipien basieren, werden, je nach Molekülstruktur, unterschiedliche Intensitäten erhalten. Während der R/I-Detektor eine Änderung des Brechungsindizes registriert, wird bei der UV-Detektion

eine Änderung der UV-Absorption gemessen. Moleküle, die z.B. ein delokalisiertes π -Elektronensystem oder Doppelbindungen beinhalten, werden mit UV-Detektion stärker detektiert als mit der R/I-Detektion. Aus diesem Grund kann bei fast allen Alkoxyaminen aus den integrierten Peakflächen keine quantitative Aussage über die tatsächlichen Anteile der einzelnen Spezies im Produktgemisch getroffen werden.

Abb. 59 soll dies am Beispiel von bi-BVPE-BIPNO **41** verdeutlichen. Mit der R/I-Detektion wird ein Hauptpeak und ein kleiner Nebenpeak, der dem uni-BVPE-BIPNO zuzuordnen ist, erhalten. Mit der UV-Detektion erscheint dieser Peak viel intensiver. Die Ursache liegt in der einen noch enthaltenen Doppelbindung des uni-BVPE-BIPNO begründet, die in der UV-Detektion verstärkt detektiert wird. Da die beiden Peaks der analytischen GPC nach gut trennbar schienen, wurde versucht, die einzelnen Spezies mit Hilfe der präparativen GPC zu trennen.

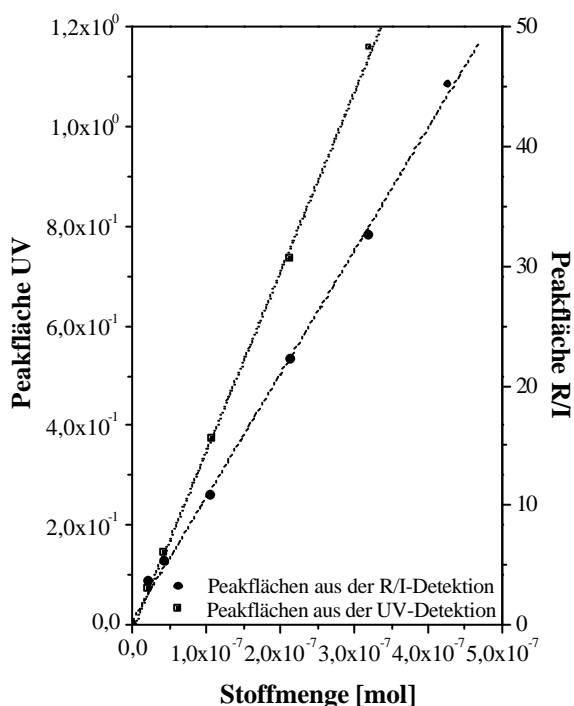


Abb. 58: Kalibrierkurven aus der UV- und R/I-Detektion; Abhängigkeit der Peakflächen von der eingespritzten Stoffmenge (Volumina: 10, 20, 50, 100, 150 und 200 μ l)

Es wurden jeweils 15 Fraktionen erhalten, die einzeln wiederum mit der analytischen GPC untersucht wurden. In jeder Fraktion waren trotz Trennung wiederum beide Spezies zu finden. Die ersten 4 Fraktionen wiesen jedoch selbst in der UV-Detektion nur Spuren der unifunktionellen Komponente auf. Zur Ermittlung der tatsächlichen Reinheit von **41** wurden 5 verschiedene Volumina einer Lösung mit bekannter Konzentration der 3. Fraktion in THF in der GPC untersucht. Erhalten werden unterschiedliche Flächen, die vom eingespritztem Volumen abhängen. Da die Konzentration der Lösung bekannt ist, kann jeder Peakfläche eine definierte Stoffmenge (Molzahl) der reinen bifunktionellen Spezies zugeordnet werden. Abb. 58

zeigt die Kalibrierkurven für die UV- und die R/I-Detektion, mit deren Hilfe eine Aussage über die Korrelation zwischen Peakfläche und der eingespritzten Teilchenanzahl bzw. Masse erhalten wird.

Wird **41** mit einer bekannten Konzentration mit der GPC untersucht, werden Kurven wie in Abb. 59 erhalten. Den Flächen dieser Kurven können Molzahlen, die aus der bekannten Konzentration berechnet werden, zugeordnet werden. Tabelle 7 zeigt den Vergleich der Massen von **41**, die aus der durchgeführten Kalibrierung erhalten werden, mit denen, die aus der bekannten Konzentration heraus berechnet werden.

*Tabelle 7: Vergleich der Masse, die bei 100 %iger Reinheit von **41** erwartet werden würde mit der Masse, die aus der Kalibrierung bestimmt wurde (gemessen); Ermittlung des Anteils der reinen bifunktionellen Spezies für UV- und R/I-Detektion durch Mehrfachbestimmung*

| Detektion | Versuch | Nr. | Masse von 41 (erwartet bei 100 % Reinheit) [g] | Masse von 41 aus der Kalibrierung berechnet [g] | Differenz der Massen [g] | Molzahl unif. Spezies [mol] | Molzahl bif. Spezies [mol] | Anteil von 41 [mol%] |
|-----------|---------|-----|---|--|-----------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|
| RI | KM 625g | 1 | 0,001113 | 0,001200 | 8,72E-05 | 2,07E-07 | 1,97E-06 | 90,5 |
| | | 2 | 0,000043 | 0,000050 | 7,67E-06 | 1,82E-08 | 8,24E-08 | 81,9 |
| | | 3 | 0,000085 | 0,000091 | 6,12E-06 | 1,45E-08 | 1,50E-07 | 91,2 |
| | | 4 | 0,000128 | 0,000142 | 1,41E-05 | 3,35E-08 | 2,33E-07 | 87,4 |
| | | 5 | 0,000170 | 0,000199 | 2,93E-05 | 6,94E-08 | 3,27E-07 | 82,5 |
| UV | KM 625g | 1 | 0,001113 | 0,001263 | 1,50E-04 | 3,56E-07 | 2,07E-06 | 85,3 |
| | | 2 | 0,000043 | 0,000053 | 1,03E-05 | 2,44E-08 | 8,67E-08 | 78,1 |
| | | 3 | 0,000085 | 0,000103 | 1,82E-05 | 4,32E-08 | 1,69E-07 | 79,7 |
| | | 4 | 0,000128 | 0,000155 | 2,77E-05 | 6,56E-08 | 2,55E-07 | 79,5 |
| | | 5 | 0,000170 | 0,000214 | 4,44E-05 | 1,05E-07 | 3,52E-07 | 77,0 |

Wie zu erkennen ist, wird für beide Detektionsarten eine gute Übereinstimmung der Massen erhalten. Die Berechnung der Masse über die Kalibrierung berücksichtigt allein die bifunktionelle Spezies, während die Berechnung aus der Konzentration auch den unifunktionellen Anteil beinhaltet. Die Differenz dieser beiden Massen entspricht somit der Masse der unifunktionellen Komponente im Gemisch. Werden die Molzahlen der beiden Spezies in Beziehung gesetzt, so wird ein relativer Anteil des bifunktionellen Alkoxyamins von durchschnittlich 83,3 mol% erhalten.

Die 15 gesammelten Fraktionen wurden eingengt und die erhaltenen Massen bestimmt. Abb. 60 gibt den Verlauf der Massenverteilung wieder. Es ist eine deutliche Ähnlichkeit des Kurvenverlaufs zu der aus der R/I-Detektion erhaltenen Elutionskurve zu erkennen.

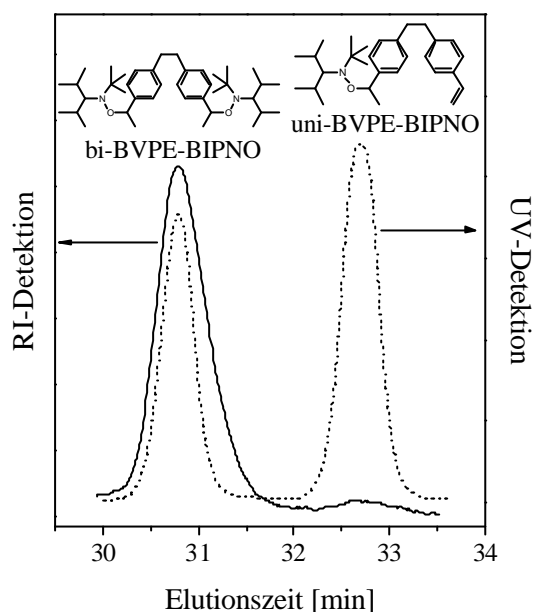


Abb. 59: Vergleich der Elutionskurven von **41** aus RI- und UV-Detektion

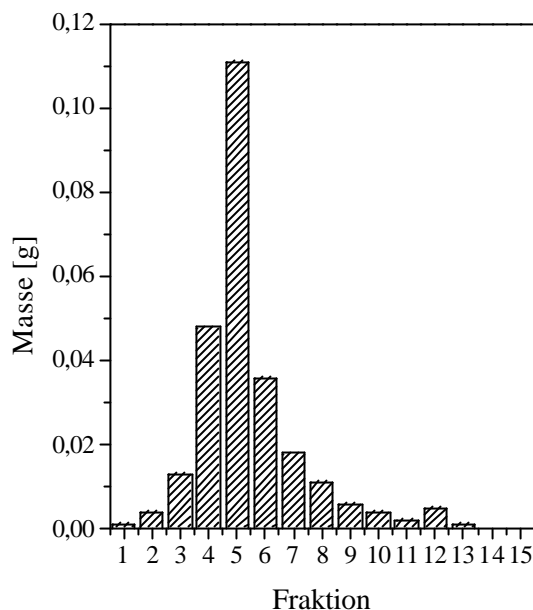


Abb. 60: Massenverteilung der einzelnen Fraktionen aus der Trennung von **41** mittels präparativer GPC

Zusammenfassend kann für die mit **41** durchgeführten ausführlichen GPC-Untersuchung festgestellt werden, dass beide Detektionsarten für jeweils verschiedene Zwecke eingesetzt werden können. Während die R/I-Detektion des Brechungsindizes misst und damit eine wenig strukturspezifische Detektion erfolgt, können mit Hilfe der sehr empfindlichen und substanzspezifischen UV-Detektion auch Spuren einer Substanz, die auf diese Detektion anspricht, detektiert werden. Ausgehend von der Aufgabenstellung können durch die Wahl der richtigen Detektionsart bestimmte Aussagen gewonnen werden. Da hier die relativen Anteile der einzelnen Spezies im Alkoxyamingemisch ermittelt werden sollen, wird die R/I-Detektion zur Auswertung herangezogen.

Für alle multifunktionellen Alkoxyamine werden Elutionskurven mit mehr als einem Produktpeak erhalten. Auch beim Einsatz von 4 bzw. 6 Äquivalenten Nitroxid pro bi- bzw. tri-Edukt, d.h. doppelter Überschuß pro zu reagierender Gruppe, wurden nach der Reinigung Gemische von noch nicht vollständig umgesetztem uni- und bifunktionellem Produkt im „bi-Alkoxyamin“ bzw. uni-, bi- und trifunktionellem Produkt im „tri-Alkoxyamin“ gefunden.

Die Reinigung dieser Alkoxyamine ist sehr schwierig. Aufgrund der sehr ähnlichen Polaritäten der einzelnen erhaltenen Produktspezies kann keine ausreichende Trennung mittels Säulenchromatographie erzielt werden. Auch eine Umkristallisation scheidet in

den meisten Fällen aus. In Abb. 61 ist die Elutionskurve des bifunktionellen Alkoxyamins bi-DEB-TEMPO **18** und dessen Edukt *p*-Diethylbenzol dargestellt. Die Elutionskurve von **18** hat drei Peaks, die der unifunktionellen Spezies, der bifunktionellen Spezies (Hauptpeak) und einem vermuteten Kombinationsprodukt, welches durch Radikalkombination gebildet wird, zugeordnet werden können. Da, wie oben gezeigt, die R/I-Detektion besser geeignet ist, die reale Produktverteilung wiederzugeben, kann auch hier davon ausgegangen werden, dass **18** in fast reiner Form vorliegt.

Abb. 61: Elutionskurve des bifunktionellen Alkoxyamins bi-DEB-TEMPO **18** und von *p*-Diethylbenzol, R/I-Detektion

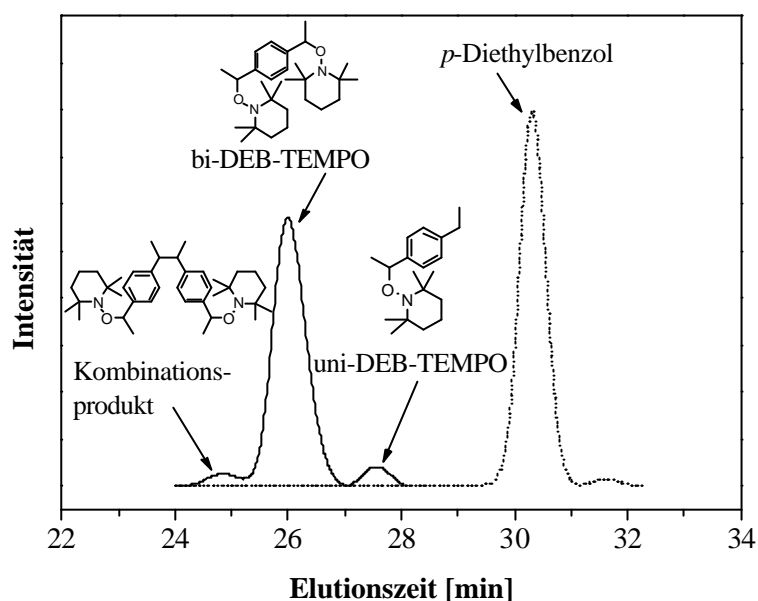


Tabelle 8 gibt eine Übersicht aller Alkoxyamine wieder. Die Bezeichnung „Kombi“ steht für Kombinationsprodukte von Radikalen, „Ini“ für *tert*-Butoxyradikale und „Peroxid“ für Di-*tert*-butylperoxid. Die Zuordnung ist jedoch nicht eindeutig und muß in jedem Fall mit Vorsicht betrachtet werden. Zur Definition des Hauptpeaks HP wurden die Elutionskurven aus der R/I-Detektion verwendet, da sie die Produktverteilung eher wiedergeben, als die Elutionkurven der UV-Detektion. Die aus den Peakflächen ermittelten Anteile stellen keine Absolutwerte dar und sind nur als Richtwerte anzusehen.

Tabelle 8: Ergebnisse der GPC-Auswertung aller Alkoxyamine mit TEMPO, TIPNO und BIPNO, HP = Hauptpeak

| Versuch | Alkoxyamin | Nr. | M _n (theor.) [g/mol] | M _n (GPC) [g/mol] | zugeordnete Spezies | Peak | Anteil [%] |
|---------|----------------|-----------|------------------------------------|---------------------------------|------------------------|------|---------------|
| KM 7 | uni-EB-TEMPO | <u>9</u> | 261,0 | 247,7 | uni | HP | 94,7 |
| KM 3 | bi-DEB-TEMPO | <u>18</u> | 289,0 | 278,2 | uni | | 6,4 |
| | | | 444,0 | 410,3 | bi | HP | 83,7 |
| | | | 576,0 | 545,4 | Kombi | | 9,8 |
| KM 36 | tri-TEB-TEMPO | <u>17</u> | 162,3 | 161,8 | Edukt | | 16,0 |
| | | | 229,4 | 216,7 | TEMPO-Ini | | 0,6 |
| | | | 317,5 | 311,0 | uni | | 34,0 |
| | | | 472,8 | 435,4 | bi | HP | 34,8 |
| | | | 628,0 | 550,8 | tri | | 15,3 |
| KM 47 | uni-Cum-TEMPO | <u>34</u> | 120,2 | 131,4 | Edukt | | 13,9 |
| | | | 156,3 | 165,5 | TEMPO | | 17,4 |
| | | | 275,4 | 245,8 | uni | HP | 47,2 |
| KM 90 | bi-DiPB-TEMPO | <u>35</u> | 156,3 | 157,5 | TEMPO | | 5,0 |
| | | | 162,3 | 198,2 | Edukt | | 11,0 |
| | | | 317,5 | 312,5 | uni | | 21,4 |
| | | | 472,8 | 419,5 | bi | HP | 57,9 |
| | | | 633,0 | 557,7 | Kombi | | 4,7 |
| KM 91 | tri-TiPB-TEMPO | <u>36</u> | 156,3 | 162,6 | TEMPO | | 16,3 |
| | | | 204,4 | 263,5 | Edukt | | 9,0 |
| | | | 359,6 | 368,9 | uni | HP | 23,8 |
| | | | 514,8 | 467,8 | bi | | 15,8 |
| | | | 587,0 | 567,4 | bi+Ini | | 13,7 |
| | | | 670,1 | 650,1 | tri | | 21,6 |
| KM 6 | uni-S-TEMPO | <u>31</u> | 347,5 | 360,8 | uni | HP | 97,3 |
| KM 54 | bi-DVB-TEMPO | <u>32</u> | 359,6 | 369,8 | uni | HP | 68,6 |
| | | | 588,9 | 500,1 | bi | | 31,4 |
| KM 76 | tri-TVC-TEMPO | <u>33</u> | 156,3 | 167,5 | TEMPO | | 3,9 |
| | | | 162,3 | 200,7 | TEMPO-Ini | | 1,1 |
| | | | 391,6 | 450,8 | uni | | 21,8 |
| | | | 621,0 | 568,8 | bi | HP | 35,4 |
| KM 266 | uni-EB-TIPNO | <u>37</u> | 325,5 | 330,8 | uni | HP | 98,1 |
| KM 100 | bi-DEB-TIPNO | <u>38</u> | 353,5 | 316,4 | uni | | 23,0 |
| | | | 572,9 | 466,6 | bi | HP | 70,0 |
| | | | 146,1 | 128,9 | Peroxid | | 7,0 |
| KM 267 | tri-TEB-TIPNO | <u>39</u> | 234,4 | 234,0 | Edukt | | 13,0 |
| | | | 381,6 | 343,3 | uni | | 33,1 |
| | | | 600,9 | 498,9 | bi | | 17,8 |
| | | | 820,2 | 651,7 | tri | HP | 33,7 |
| | | | 146,2 | 143,0 | Peroxid | | 2,3 |
| KM 268 | uni-EB-BIPNO | <u>40</u> | 186,3 | 155,9 | BIPNO | | 5,9 |
| | | | 291,5 | 312,5 | uni | HP | 94,1 |
| KM 269 | bi-BVPE-BIPNO | <u>41</u> | 423,7 | 469,0 | uni | | ca. 0,5 |
| | | | 609,0 | 681,4 | bi | HP | 83,3 |
| KM 270 | tri-TVC-BIPNO | <u>42</u> | 163,3 | 195,8 | Edukt | HP | 15,4 |
| | | | 349,6 | 405,3 | uni | | 42,0 |
| | | | 536,9 | 584,5 | bi | | 33,2 |
| | | | 724,2 | 732,1 | tri | | 9,4 |

| Versuch | Alkoxyamin | Nr. | M _n (theor.) | M _n (GPC) | zugeordnete Spezies | Peak | Anteil |
|---------|---------------|-----------|-------------------------|----------------------|---------------------|------|--------|
| KM 338 | DEN-TEMPO | <u>45</u> | 339,5 | 319,6 | uni | | 5,2 |
| | | | 494,8 | 480,7 | bi | HP | 92,4 |
| | | | 676,5 | 623,3 | Kombi | | 2,4 |
| KM 339 | TetraPB-TEMPO | <u>46</u> | 556,9 | 533,4 | bi | | 9,6 |
| | | | 401,7 | 407,3 | uni | | 25,7 |
| | | | 264,4 | 302,6 | Edukt | HP | 55,3 |
| | | | 229,4 | 222,1 | TEMPO-Ini. | | n.b. |
| | | | 156,3 | 159,4 | TEMPO | | 9,5 |
| KM 333 | Ind-TEMPO | <u>43</u> | 156,3 | 154,8 | TEMPO | | 3,5 |
| | | | 229,4 | 216,7 | TEMPO-Ini. | | 11,8 |
| | | | 428,5 | 367,1 | bi | HP | 48,6 |
| | | | 583,9 | 512,7 | tri | | 29,7 |
| | | | - | 664,8 | Kombi? | | 6,4 |
| KM 334 | THN-TEMPO | <u>44</u> | 156,3 | 155,5 | TEMPO | | 12,6 |
| | | | 442,0 | 423,0 | bi | HP | 56,3 |
| | | | 597,0 | 563,0 | tri | | 31,1 |

Da die einzelnen Verbindungen wie oben gefunden nicht in gleichem Maße detektiert werden, sondern je nach enthaltenen Gruppen unterschiedlich starke Intensitäten zeigen, kann aus den Peakflächen keine direkte Aussage über die Massenverhältnisse der einzelnen Spezies getroffen werden. Allein aus den Elutionszeiten können die Molmassen erhalten und vermuteten Spezies zugeordnet werden.

Nachfolgend sollen die wichtigsten Ergebnisse herausgearbeitet werden. Mit Ausnahme von uni-Cum-TEMPO 34 sind alle unifunktionellen Alkoxyamine nahezu rein. Wie auch schon bei der Untersuchung mit der Elementaranalyse von 34 gezeigt, wird vermutet, dass hier eine allmähliche Zersetzung des Alkoxyamins einsetzt. Tatsächlich kann ein Peak der Elutionskurve freiem TEMPO zugeordnet werden. Ebenso findet sich bei bi-DiPB-TEMPO, tri-TiPB-TEMPO und TetraPB-TEMPO freies TEMPO wieder, was diese Annahme bekräftigt. Bei TetraPB-TEMPO kommt hinzu, dass die Abschirmung durch die vier Isopropylgruppen am Benzolring größer ist, sodass die Methinwasserstoffatome nicht so leicht durch *tert*-Butoxyradikale abzuspalten sind. Der Einsatz der tetrafunktionellen Variante liefert deshalb nur uni- und bifunktionelles Produkt. Cumolderivate sind demnach nur bedingt für Alkoxyaminsynthesen einsetzbar und sollten relativ schnell verbraucht werden.

Die Synthese der bifunktionellen Alkoxyamine mit DBPOX und Mn-Salen-Cl-Katalyse erfolgt im allgemeinen recht gut. In fast allen Fällen kann der Hauptpeak hier der bifunktionellen Spezies zugeordnet werden. Der Mn-Salen-Cl-katalysierte Reaktionsweg erscheint für die Bildung von bi-BVPE-BIPNO als sehr geeignet; dieses wird, wie oben ermittelt in 83 %iger Reinheit erhalten. Diese gute Ausbeute könnte jedoch auch an der geringeren Größe des N-Oxyls liegen, welches sich aufgrund

dessen besser anlagern kann. Außerdem liegt ein großer Vorteil in der Beschaffenheit des Eduktes, welches bei Raumtemperatur kristallin vorliegt. Das Alkoxyamin ist ebenfalls ein Feststoff und kann durch umkristallisieren besser gereinigt werden als die öligen Produkte.

Die trifunktionellen Alkoxyamine werden nur in geringem Maße gebildet. Meist sind die Hauptpeaks den uni- und bifunktionellen Spezies zuzuordnen. Besonders ist in diesem Zusammenhang tri-TVC-BIPNO **42** zu nennen. Hier ist ein ausgeprägter Eduktpeak zu erkennen, was wiederum dafür spricht, dass dieses Edukt nicht für die Mn-katalysierte geeignet ist.

Die Alkoxyamine, basierend auf Indan, THN und DEN werden ebenfalls nur als Gemische erhalten.

Als Fazit kann festgehalten werden, dass mit allen hier durchgeführten Charakterisierungsmethoden gezeigt werden kann, dass nur die unifunktionellen Alkoxyamine funktionell rein isoliert werden können. Die synthetisierten multifunktionellen Alkoxyamine hingegen liegen hinsichtlich ihrer Funktionalität nicht in reiner Form vor. In allen Fällen sind hier Gemische von Spezies unterschiedlicher Funktionalität zu finden. Dabei sind die bifunktionellen Alkoxyamine als „funktionell reiner“ anzusehen, als die trifunktionellen. Für bi-DEB-TEMPO, bi-DEN-TEMPO, bi-DiPB-TEMPO, bi-DEB-TIPNO und bi-BVPE-BIPNO können die Hauptpeaks jeweils der bifunktionellen Spezies zugeordnet werden. Lediglich bi-DVB-TEMPO bildet hier die Ausnahme. Besonders die GPC erwies sich als eine geeignete Untersuchungsmethode für die Alkoxyamincharakterisierung, da hier die einzelnen Spezies direkt detektiert werden konnten. Trotz eines doppelten Überschusses an Nitroxid hat bei den multifunktionellen Alkoxyaminen kein vollständiger Umsatz der zu reagierenden Gruppen stattgefunden. Die einzelnen Spezies können aufgrund ihrer fast identischen Polaritäten säulenchromatographisch nicht getrennt werden. Die Säulen-Flash-Chromatographie stellt in dieser Hinsicht keine geeignete Methode dar, um die Alkoxyamingemische vollständig zu trennen. Mit Hilfe der präparativen GPC konnte ein guter Trennungserfolg erzielt werden. Durch mehrmaliges Einspritzen einer Substanz, deren Peaks einen gewissen Abstand besitzen, ist eine gute Trennung der einzelnen Spezies durchaus realisierbar.

4.2 Untersuchungen zur Kinetik der N-Oxyl kontrollierten radikalischen Polymerisation

Ausgangspunkt und Anlass zu weiterer Untersuchung waren erhebliche Unterschiede der Polymerisationsgeschwindigkeiten, die bei Polymerisationsversuchen von Styrol mit den N-Oxylen **1**, **2** und **30** gefunden wurden.

Die in diesem Abschnitt dargestellten Ergebnisse wurden auf der Basis von Polymerisationsversuchen der vorliegenden Arbeit von M. Drache aus unserem Arbeitskreis erarbeitet.¹⁶³ Die Ergebnisse werden für eine Publikation vorbereitet.

Mit Hilfe der GPC konnten Untersuchungen zur Anfangskinetik der Styrol-Homopolymerisation durchgeführt werden. Die Reaktion wurde dahingehend verfolgt, wie schnell die einzelnen Alkoxyamine in Abhängigkeit vom N-Oxyl dissoziieren, und damit die Alkoxyaminkonzentration abnimmt und die Konzentration an freiem N-Oxyl zunimmt. Außerdem konnten Aussagen über die Umsatzentwicklung im Anfangsstadium der Polymerisation getroffen werden. Dazu wurden die Reaktionslösungen direkt ohne Aufarbeitung mit THF verdünnt und mittels GPC untersucht (s. Kap. 3.2 und 3.4).

Für die je drei N-Oxyle und Alkoxyamine wurden zur genauen Konzentrationsbestimmung aus den erhaltenen Peakflächen Kalibrierungen durchgeführt. Dazu wurden verschiedene Volumina (verschiedene Stoffmenge) von Lösungen mit bekannter Konzentration, bestehend aus dem jeweiligen N-Oxyl und Alkoxyaminanalogon in THF, in die GPC eingespritzt. Mit Hilfe dieser Kalibrierung kann die Konzentration des freien NOxyls und des Alkoxyamins umsatzabhängig betrachtet werden. Zur Bestimmung des Umsatzes wurde eine Kalibrierung vorgenommen, indem die Polymerpeaks jeweils integriert und die Flächen gegen die gravimetrisch bestimmten Umsätze aufgetragen wurden. Mit der durch einen Kurvenfit erhaltene Geradengleichung kann im Folgenden jede Polymerpeakfläche einem bestimmten Umsatz zugeordnet werden.

Umsatz-Zeit-Verhalten

Ausgangspunkt der hier dargestellten Untersuchungen sind Unterschiede des Umsatz-Zeit-Verhaltens bei den Polymerisationen mit N-Oxylen der 1. und 2. Generation, also TEMPO im Vergleich zu TIPNO und BIPNO.

In Abb. 62 a) ist das Umsatz-Zeit-Verhalten für alle drei Alkoxyamine dargestellt. Es ist zu erkennen, dass zu Beginn der Polymerisationen für uni-EB-BIPNO **40** und uni-EB-TIPNO **37** eine wesentlich höhere Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit als für uni-EB-TEMPO **9** gefunden wird (siehe auch Abb. 63). Nach ca. 30 min. scheint sich

die Geschwindigkeit der Polymerisationen mit **37** und **40** der Geschwindigkeit mit **9** anzunähern. Es kann jedoch nicht eindeutig ausgeschlossen werden, dass auch über eine längere Reaktionszeit eine höhere Polymerisationsgeschwindigkeit für **37** und **40** existiert. Catala et al.⁵⁸ fanden, dass die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit einer Styrolpolymerisation mit einem unifunktionellen Alkoxyamin mit TEMPO über den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich von 3,7 bis 44 mM unabhängig von der Alkoxyaminkonzentration ist. Fukuda et al.⁵⁹ zeigten, dass dies der Bruttogeschwindigkeit der thermischen Styrolpolymerisation entspricht. In ihrem darauf basierenden kinetischen Modell ist die Polymerisationsgeschwindigkeit allein abhängig von der thermischen Selbstinitiiierung, der Monomerkonzentration und den beiden Geschwindigkeitskonstanten k_p und k_t .

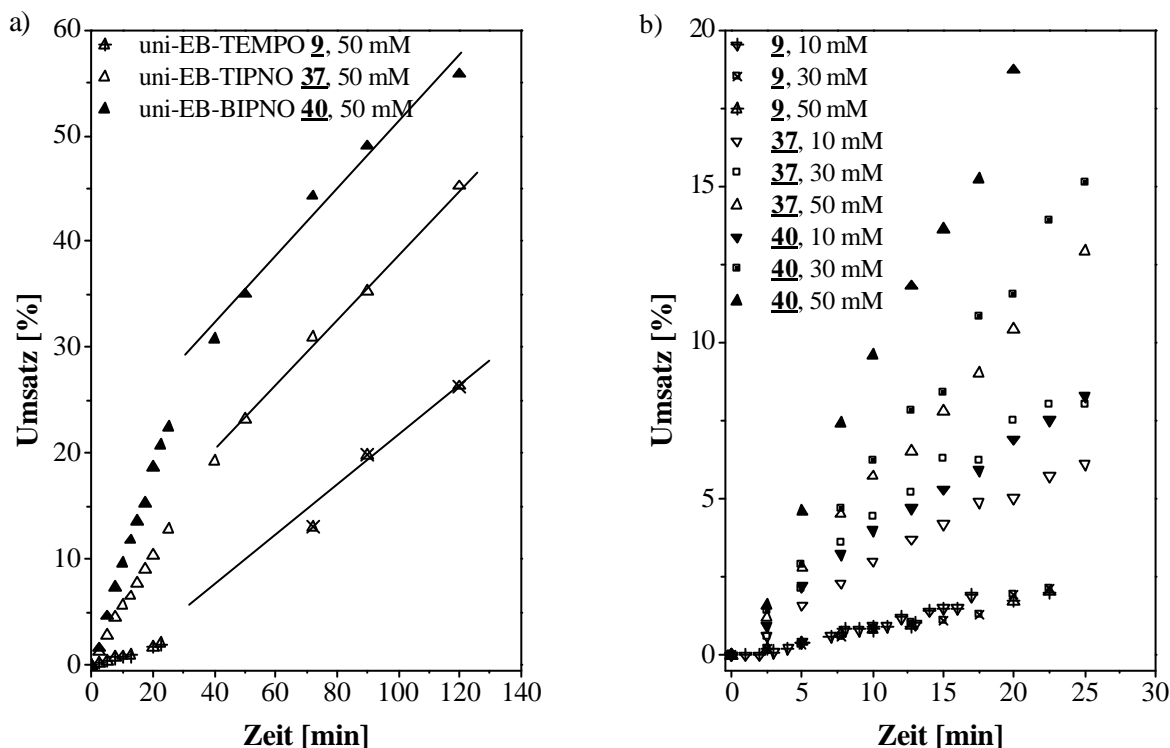


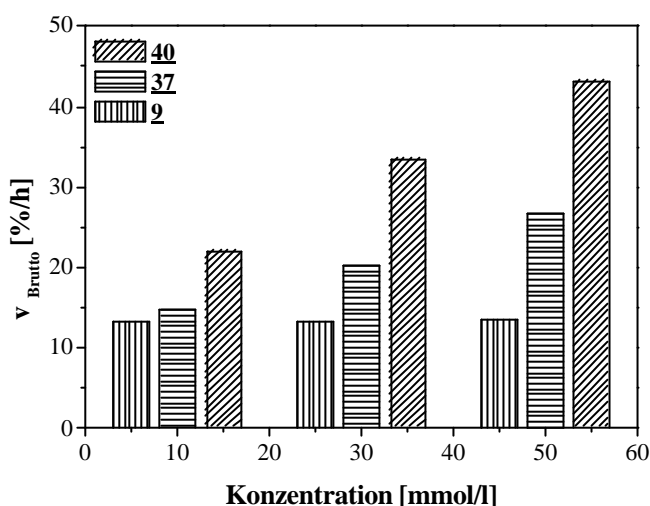
Abb. 62: Umsatzentwicklung über der Zeit für die Alkoxyamine uni-EB-TEMPO **9**, uni-EB-TIPNO **37**, uni-EB-BIPNO **40** in Styrol bei 125 °C, a) bei längerer Reaktionszeit (KM 608-610, 622-624), b) in Abhängigkeit von der Konzentrationen (KM 596, 605-610, 619, 620)

Schulte et al. zeigen für Alkoxyamine (z.B. mit TIPNO) mit einer größeren Gleichgewichtskonstante K (Gl. 14), dass die Geschwindigkeit und damit der Umsatz abhängig von der Alkoxyaminkonzentration und größer als die für die thermische Selbstinitiiierung erwartete ist.¹⁵² Dieses Verhalten kann auch hier gefunden werden. Abbildung 62 b) zeigt das Umsatz-Zeit-Verhalten für alle drei Alkoxyamine bei einer

Reaktionszeit bis 25 min. Je höher die eingesetzte Konzentration von **37** und **40** ist, desto schneller verläuft die Reaktion zu Beginn.

Am Anfang der Polymerisation werden Radikale durch die thermische Selbstinitiiierung und durch die Dissoziation des Alkoxyamins freigesetzt. Unter der Annahme, dass bei **37** und **40** mehr Radikale durch Dissoziation des Alkoxyamins erzeugt werden als für **9** ($k_d(\text{BIPNO}) > k_d(\text{TIPNO}) \gg k_d(\text{TEMPO})$), ist nach Gl. 18 deren Polymerisationsgeschwindigkeit höher, da hier die Radikalkonzentration $[\text{P}\cdot]$ höher ist. Je größer die eingesetzte Alkoxyaminkonzentration, desto größer ist $[\text{P}\cdot]$ und somit die Geschwindigkeit zu Beginn der Polymerisation. Dieser Effekt ist bei der Styrolpolymerisation mit **40** ausgeprägter als mit **37**. Während für TEMPO eine kaum variierende Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit von ca. 13 %/h erhalten wird, liegen die für TIPNO und BIPNO mit 15-27 %/h und 22-43 %/h viel höher (Abb. 63).

Abb. 63: Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit von Styrol mit uni-EB-TEMPO, uni-EB-TIPNO und uni-EB-BIPNO bei 125 °C (KM 596, 605-610, 619, 620)



Hat sich der stationäre Zustand nach ca. 30 min. eingestellt, ist kaum noch ein Unterschied zwischen den Nitroxiden der 1. und 2. Generation zu erkennen und es gelten Gl. 15 und 16. Somit ist nur die thermische Selbstinitiiierung für die Radikalbildung verantwortlich und die Polymerisationsgeschwindigkeiten sollten für alle drei Alkoxyamine den gleichen Wert annehmen.

Aufgrund der von Schulte et al.¹⁵² durchgeführten Simulationen kann jedoch ein Geschwindigkeitsunterschied auch nach dem Zerfall des Alkoxyamins nicht ausgeschlossen werden. Denkbar ist, dass aufgrund der höheren Gleichgewichtskonstante K für TIPNO und BIPNO auch über eine längere Reaktionszeit eine höhere Radikalkonzentration im Reaktionsmedium existiert als für TEMPO. Dies würde sich auch langfristig in einer etwas höheren Polymerisationsgeschwindigkeit äußern (Gl. 18).

Konzentrationen der freien N-Oxyle

Zur Untersuchung der freien N-Oxyl-Konzentration wurden die entsprechenden Peaks der freien N-Oxyle identifiziert, integriert und die Flächen über eine vorher durchgeführte Kalibrierung in Stoffmengenangaben bzw. Konzentrationen umgerechnet. Abbildung 64 zeigt die Konzentration der drei Nitroxide in Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentration und der Reaktionszeit.

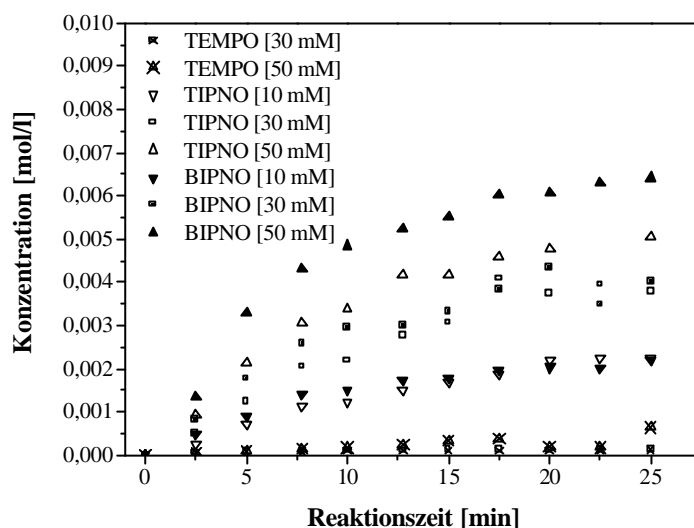


Abb. 64: Konzentration der freien N-Oxyle in Abhängigkeit von der Polymerisationszeit für verschiedene Alkoxyaminkonzentrationen im Ansatz (KM 605-610, 619, 620)

Bei der Betrachtung der freien N-Oxyl-Konzentration ist für alle Versuche zu beobachten, dass die Konzentration an freiem TEMPO um Größenordnungen unter denen der anderen beiden N-Oxyle liegt. Jedoch können die eingezeichneten Werte nur als ungefähre Anhaltspunkte betrachtet werden, da der Peak des freien TEMPOs nur schwer auswertbar war. Für den Versuch mit 10 mmol/l TEMPO konnte keine Peakauswertung erfolgen, da zu wenig N-Oxyl enthalten war.

Die im Laufe der Reaktion vorherrschende gemessene Konzentration der freien N-Oxyle ist abhängig von der eingesetzten Alkoxyaminkonzentration. Je höher diese ist, desto höher ist auch die Konzentration des freien N-Oxyls. Für **2** und **30** wird eine stationäre freie N-Oxyl-Konzentration gefunden, die ca. 10-20 % der eingesetzten Alkoxyaminkonzentration entspricht. Während die Konzentrationen von BIPNO und TIPNO beachtliche Werte annehmen, ist freies TEMPO nur in sehr geringer Konzentration vorhanden (ca. 1-1,5 % der Alkoxyaminkonzentration). Der Unterschied zwischen TIPNO und BIPNO wird immer größer, je höher die eingesetzte Konzentration des Alkoxyamins ist. Die Zunahme der Konzentration über der Zeit wird immer geringer und nähert sich nach ca. 30 min. einem stationären Wert an.

Wenn zu Beginn der Polymerisation das Alkoxyamin dissoziiert, werden freies N-Oxyl und Starterradikal gebildet (Gl. 14). Je höher die Geschwindigkeitskonstante k_d des Dissoziationsgleichgewichtes, desto schneller findet diese Reaktion statt. Das Dissoziationsgleichgewicht (Abb. 65) scheint im Fall von **9** mehr auf der terminierten Seite zu liegen als bei den anderen beiden N-Oxylen. Deshalb steigt die freie N-Oxyl-Konzentration für **37** und **40** viel schneller an als für **9**. Hat sich das Gleichgewicht zwischen den „schlafenden“ Polymerketten und den aktiven freien Radikalen eingestellt, nähert sich die freie N-Oxyl-Konzentration nach ca. 20–30 min. einem stationären Wert an (Gl. 16). Diese Anfangsperiode entspricht auch der Zeit, in der die Polymerisationsgeschwindigkeiten im Vergleich zu TEMPO stark variieren (Abb. 62 a).

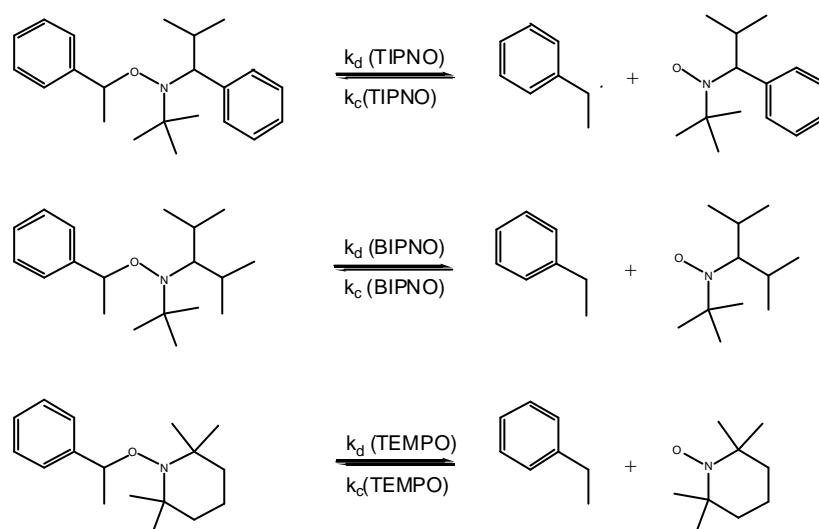


Abb. 65: Zerfallsschema der unifunktionellen Alkoxyamine mit TEMPO, TIPNO und BIPNO

Weiterhin kann zusätzlich zugefügtes N-Oxyl eine Verschiebung des Gleichgewichtes auf die Seite der terminierten Spezies verursachen, und hat somit eine positive Wirkung im Hinblick auf die Kontrolle der Polymerisation (siehe dazu Kap. 4.5.1 Homopolymerisation von Acrylaten).

Benoit et al.¹⁵⁰ finden für SG1 den gleichen Verlauf der freien SG1-Konzentration. Sie untersuchten den Zerfall eines SG1-terminierten PS-Makroinitiators bei 120 °C mittels ESR. Bei einer Konzentration von 20 mM Makroinitiator wurde eine freie N-Oxyl-Konzentration von 2,4 mM gefunden. Dies entspricht in etwa einem zehntel der eingesetzten MI-Konzentration, was in der Größenordnung des hier für BIPNO und TIPNO gefundenen N-Oxyl/Alkoxyamin-Verhältnisses liegt. Neben der freien SG1-Konzentration konnten sie ebenfalls die Radikalkettenkonzentration PS• messen. Sie liegt um Größenordnungen unter der N-Oxyl-Konzentration, steigt von anfänglichen $8 \cdot 10^{-8}$ mol/l in den ersten 10 min. auf $10 \cdot 10^{-8}$ mol/l und nimmt dann im Verlauf der Polymerisation exponentiell ab. Nach 250 min. erreicht sie einen Wert von $5 \cdot 10^{-8}$

mol/l. Der Anstieg am Anfang ist auf die Dissoziation des reversibel terminierten Makroinitiators zurückzuführen. Steigt die Radikalkonzentration so nehmen irreversible Abbruchsreaktionen zu, da die N-Oxyl-Konzentration noch zu niedrig ist, um das System zu kontrollieren. Erst nach einigen Minuten ist genug SG1 freigesetzt worden, um die Ketten reversibel zu terminieren. Dadurch sinkt die Radikalkettenkonzentration wieder und erreicht im reversiblen Gleichgewichtszustand einen stationären Wert.

Untersuchung der Alkoxyaminkonzentrationen

Die am Beginn der Polymerisation abnehmende Alkoxyaminkonzentration ist durch Integration der entsprechenden Peaks gut nachzuvollziehen (Abb. 66 und 67). Dabei macht sich der Einfluß des verwendeten N-Oxyls besonders in der Anfangsphase der Polymerisation bemerkbar.

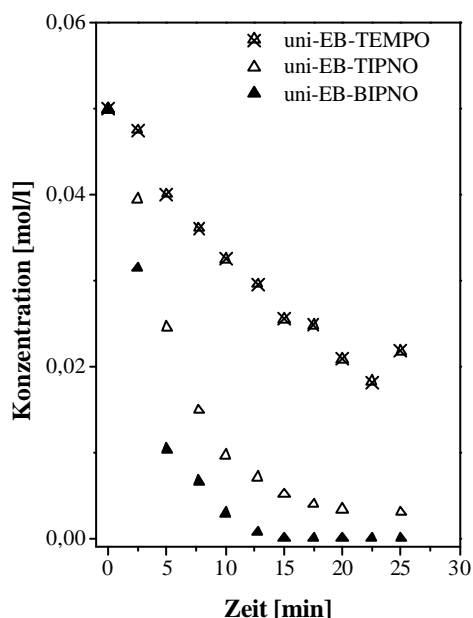


Abb. 66: Alkoxyaminkonzentration während der Styrolpolymerisation mit 50 mM Alkoxyamin bei 125 °C (KM 608-610)

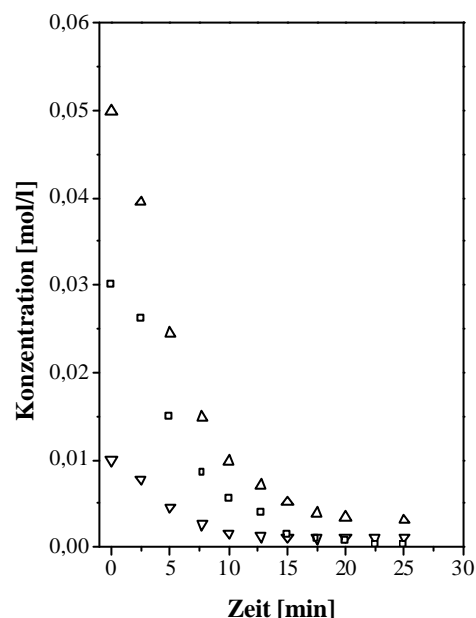


Abb. 67: uni-EB-TIPNO-Konzentration bei Einsatz verschiedener Konzentrationen 10, 30 und 50 mM, 125 °C (KM 606, 609, 619)

Nach etwa 15 min. sind die Alkoxyamine uni-EB-BIPNO **40** und uni-EB-TIPNO **37** bereits größtenteils verbraucht, während uni-EB-TEMPO **9** ca. erst zur Hälfte dissoziiert ist. In dieser Zeitspanne ist auch der Einfluß auf den Umsatz am größten (Abb. 62). Da die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante k_d für **37** und **40** viel höher

ist als für **9**, werden diese Alkoxyamine schneller verbraucht. Diese Annahme wird durch die gefundenen Aussagen bei der N-Oxyl-Konzentration unterstützt.

Vergleich von uni- und bifunktionellem Alkoxyamin

Neben der Styrolpolymerisation mit fast reinen unifunktionellen Alkoxyamin **40** wurde auch die Polymerisation mit bi-BVPE-BIPNO **41** auf diese Art untersucht. Dieses ist, den Ergebnissen aus Kap. 4.1.3 zufolge, zu ca. 83 % wirklich bifunktionell (Tab. 8).

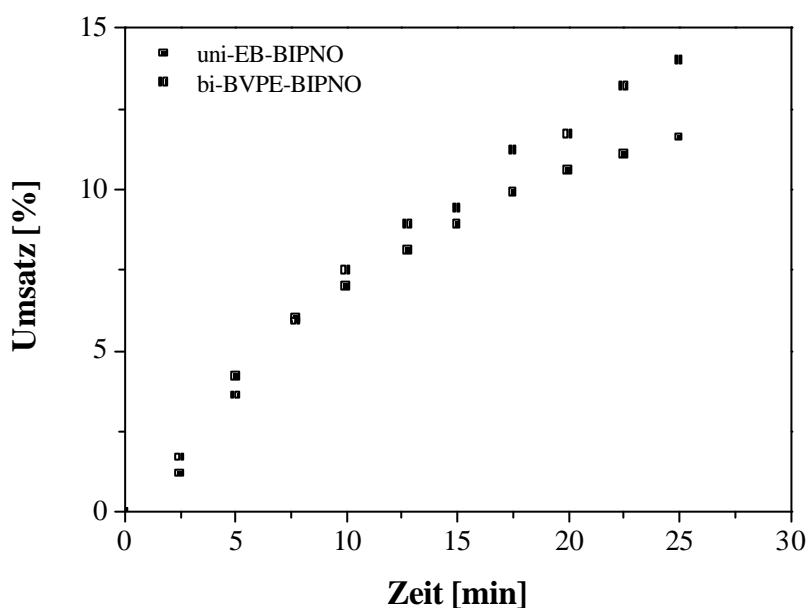


Abb. 68: Umsatz-Zeit-Verhalten bei der Polymerisation von Styrol mit **40** und **41** [30 mM] bei 125 °C (KM 607 und 621)

In Abb. 68 ist das Umsatz-Zeit-Verhalten der Styrolpolymerisation mit beiden Alkoxyaminen dargestellt. Die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit liegt in beiden Fällen zu Beginn der Polymerisation bis 15 min. bei ca. 39 %/h. In dieser Zeit muß eine Aufheizphase und damit der langsame Beginn der Alkoxyamindissoziation berücksichtigt werden. Nach dieser Zeit wird für die Polymerisation mit **41** ein etwas steilerer Anstieg der Umsatz-Zeit-Kurve gefunden. Das bifunktionelle Alkoxyamin kann an beiden Seite dissoziieren. Die dadurch verursachte etwas höhere Radikalkonzentration äußert sich in einer schnelleren Geschwindigkeit der Polymerisation.

Die Alkoxyaminkonzentration von **41** nimmt ähnlich schnell ab, wie die von **40** (Abb. 69 a). Die Dissoziationsgeschwindigkeit ist somit nur vom N-Oxyl und nicht von der Funktionalität abhängig.

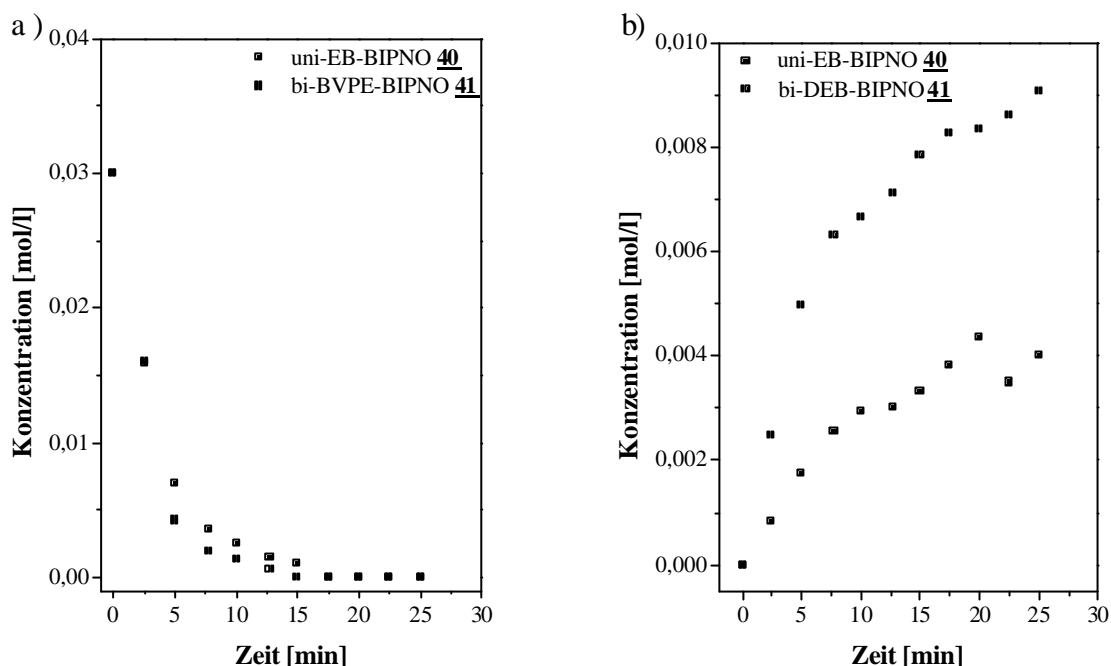


Abb. 69: a) Alkoxyaminkonzentration von uni-EB-BIPNO und bi-BVPE-BIPNO, 30 mM, während der Styrolpolymerisation bei 125 °C (KM 607 und 621); b) BIPNO-Konzentration bei Einsatz von 30 mM uni- und bi-funktionellem Alkoxyamin, Styrol-polymerisation bei 125 °C (KM 607 und 621)

Abbildung 69 b) stellt die gemessene BIPNO-Konzentration dar. Es ist ein eindeutiger Unterschied von uni- und bifunktionellem Alkoxyamin erkennbar. Bei Einsatz von **41** wird eine ca. doppelt so große N-Oxyl-Konzentration erreicht, wie mit dem unifunktionellen Analogon. Damit werden die Aussagen aus Kapitel 4.1.3 über die 83 %ige bifunktionelle Reinheit von **41** gestützt.

Die hier gefundenen Ergebnisse spricht dafür, dass beide Seiten des Alkoxyamins **41** in relativ kurzer Zeit geöffnet werden und zur Polymerisation zur Verfügung stehen. Auch durch diese Untersuchungen kann somit indirekt eine Überprüfung der Bifunktionalität des Alkoxyamins erfolgen.

Molmassenentwicklung und Polydispersitäten

In Abb. 70 ist die Molmassenentwicklung mit steigendem Umsatz für die Styrolpolymerisation mit 50 mM Alkoxyamin bei 125 °C dargestellt. Für alle drei unifunktionellen Alkoxyamine **9**, **37** und **40** ist der Anstieg der zahlenmittleren Molmasse mit dem Umsatz gleich. Das bei **37** und **40** eher auf die offene Seite verlagerte Dissoziationsgleichgewicht hat somit keinen Einfluss auf die Molmassenentwicklung über dem Umsatz. Durch die Untersuchung der gesamten

Polymerlösung werden auch diejenigen, sehr kurzen Ketten berücksichtigt, die bei einer normalen Aufarbeitungsprozedur in Methanol gelöst bleiben und im gefällten Polymer nicht mehr vorhanden wären. Die Molmassen erscheinen dadurch etwas niedriger. Zum Vergleich sind die Molmassen gefällter Polymerproben dargestellt. Sie liegen ca. 750 g/mol höher.

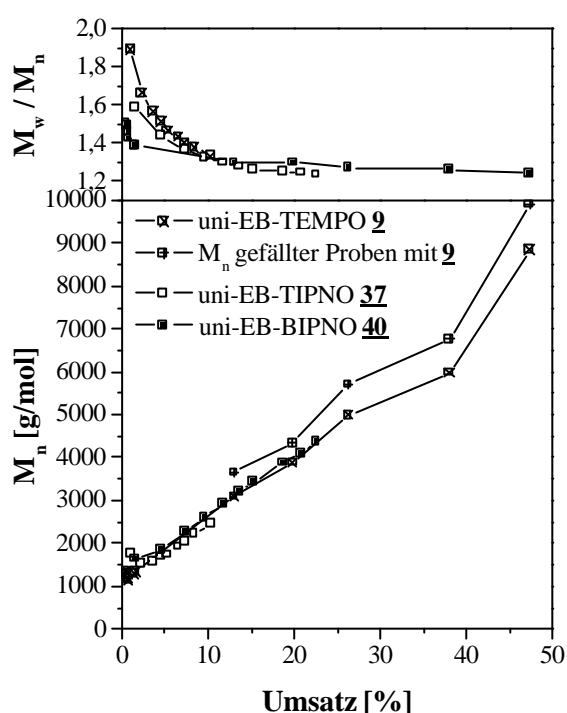


Abb. 70: Polydispersitäten- und Molmassenentwicklung über dem Umsatz aus den Styrolpolymerisationen mit 50 mmol/l der Alkoxyamine 2, 37 und 40 bei 125 °C in Masse (KM 608-610, 622)

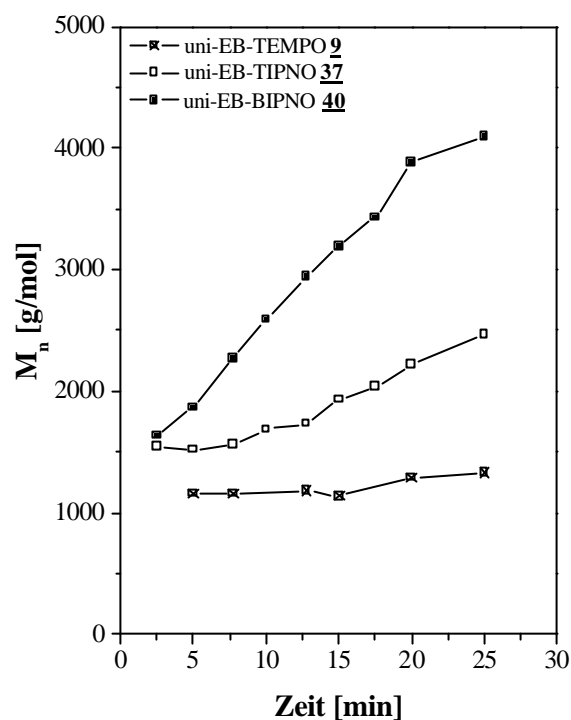


Abb. 71: Molmassenentwicklung über der Zeit für die Polymerisationen aus Abb. 70 (KM 608-610)

Die Polydispersitäten sinken in allen drei Fällen von anfänglich sehr hohen Werten auf Werte um 1,23-1,25. Die Kontrolle der Polymerisation fehlt zu Beginn, da sich hier der stationäre Zustand erst einstellen und der für die Kontrolle notwendige Anteil an freiem N-Oxyl erst aufgebaut werden muss. Dies erfolgt bei BIPNO und TIPNO viel schneller aufgrund dessen die Polydispersitäten gleich zu Beginn der Polymerisation kleiner sind und dann auch schneller weiter absinken.

In Abb. 71 ist die Molmassenentwicklung über der Zeit dargestellt. Hier sind durchaus Unterschiede zwischen den N-Oxylen erkennbar. Der steilste Anstieg wird, wie erwartet, für die Polymerisationen mit BIPNO gefunden. Mit TIPNO ist noch ein

mäßiger Anstieg zu verzeichnen, für TEMPO hingegen ist noch keine wirkliche Polymerisation zu beobachten. Auch hier ist wiederum die schnellere Dissoziation des Alkoxyamins mit TIPNO und BIPNO dafür verantwortlich, dass die Polymerisation schon nach einer kurzen Reaktionszeit startet und Polymerketten zu wachsen beginnen. Bei Alkoxyaminen mit TEMPO erfolgt die Dissoziation nur langsam. Aus Abb. 66 kann durch Extrapolation eine doppelt bis dreifach so lange Zerfallsdauer ermittelt werden, bis ein vollständiger Zerfall stattgefunden hat.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass es hinsichtlich ihrer Reaktivität doch erhebliche Unterschiede zwischen den Alkoxyaminen uni-EB-TEMPO, uni-EB-TIPNO und uni-EB-BIPNO und auch zwischen uni- und bifunktionellen Alkoxyaminen gibt. Dies spiegelt sich in den mittels GPC gemessenen freien N-Oxyl- und Alkoxyaminkonzentrationen und in den ermittelten Umsätzen und Molmassenentwicklungen wieder. Für Alkoxyamine der „zweiten Generation“ werden höhere Dissoziationsgeschwindigkeitskonstanten gefunden.^{150,152} Die dadurch zusätzlich zur thermischen Initiierung erzeugten Radikale verursachen eine zu Beginn der Polymerisation höhere Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit (höherer Umsatz) als mit uni-EB-TEMPO. Je höher die eingesetzte Konzentration der Alkoxyamine, desto höher ist die freie N-Oxyl- und Starterradikal-Konzentration, und damit die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit. Hat sich das Dissoziationsgleichgewicht eingestellt, so ist $d[N\bullet]/dt = 0$ und $d[P\bullet]/dt = 0$ und die Polymerisationsgeschwindigkeit ist, bestimmt durch die thermische Selbstinitiierung, für alle drei Nitroxide gleich.

4.3 Aussagen von Modellrechnungen zur TEMPO-kontrollierten radikalischen Polymerisation von mono-, bi- und trifunktionellen Alkoxyaminen aus [87]

Ausgangspunkt der Modellrechnungen sind die in der Literatur^{114,128,165} und in dieser Arbeit gefundenen Bimodalitäten der Molmassenverteilungskurven bei Polymerisationen mit multifunktionellen Alkoxyaminen.

Die aus den in Kap. 2.3.1 dargestellten Reaktionsmöglichkeiten resultierenden Simulationsergebnisse sind entnommen aus [87] und stimmen gut mit den experimentell gefundenen überein.

Abb. 72 zeigt das Umsatz-Zeit-Verhalten aus einer Polymerisation von Styrol mit uni-EB-TEMPO **9**, bi-DEB-TEMPO **18** und tri-TEB-TEMPO **17**. Die Polymerisation mit **18** wurde zusätzlich bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Es ist zu erkennen, dass bei einer Temperatur von 127 bzw. 128 °C für alle drei Alkoxyamine der gleiche Umsatz erreicht wird. Wird die Temperatur auf 114 °C oder 147 °C variiert, so ändert sich das Umsatz-Zeit-Verhalten. Die Polymerisationsgeschwindigkeit und damit der Umsatz ist somit nicht von der Funktionalität abhängig, sondern allein von der Temperatur (vgl. Gl. 5).

Die Molmassenentwicklung der Polymerisationen mit **9** und **18** ist für zwei verschiedene Alkoxyaminkonzentrationen in Abb. 73 dargestellt. Für beide Alkoxyamine sind bei gleicher Konzentration auch gleiche Molmassenverhalten erkennbar. Bei Erhöhung der Konzentration von 3,8 auf 6 mM werden die Molmassen für beide Alkoxyamine kleiner, da sich eine bestimmte Menge Monomer auf mehr Ketten verteilt. Die zahlenmittleren Molmassen M_n hängen somit nicht von der Funktionalität ab, sondern nur von der eingesetzten Alkoxyaminkonzentration.

Das Umsatz-Zeit-Verhalten und die Molmassenentwicklung geben demnach keinen Hinweis auf die Funktionalität. Ist das verwendete Alkoxyamin nicht funktionell rein, sondern besteht aus einem Gemisch mehrerer Spezies mit unterschiedlichen Funktionalitäten, so ist die eingesetzte Konzentration nicht klar gegeben. Bei der Einwaage können somit, je nachdem welche Molmasse zur Berechnung verwendet wird, Fehler zu höherer bzw. niedrigerer Alkoxyaminkonzentration gemacht werden. Dies würde sich dann in der Molmassenverteilung widerspiegeln.

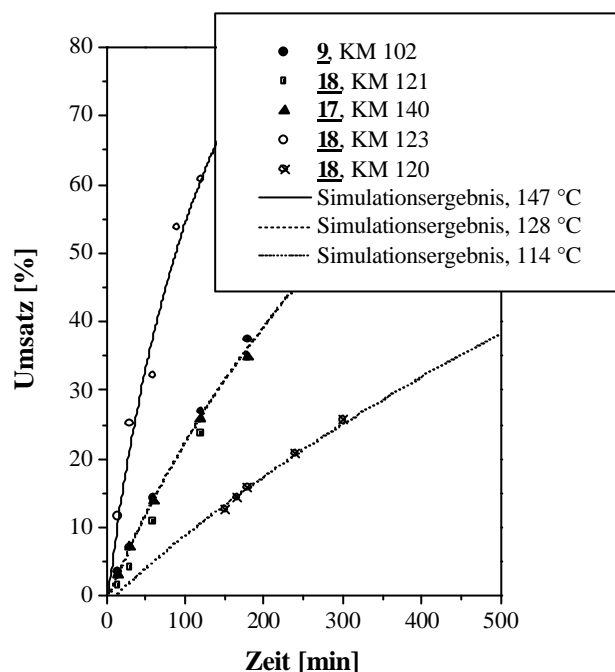


Abb. 72: Umsatz-Zeit-Verhalten bei der Styrolpolymerisation mit 9, 17 und 18 bei verschiedenen Temperaturen [5 mM]

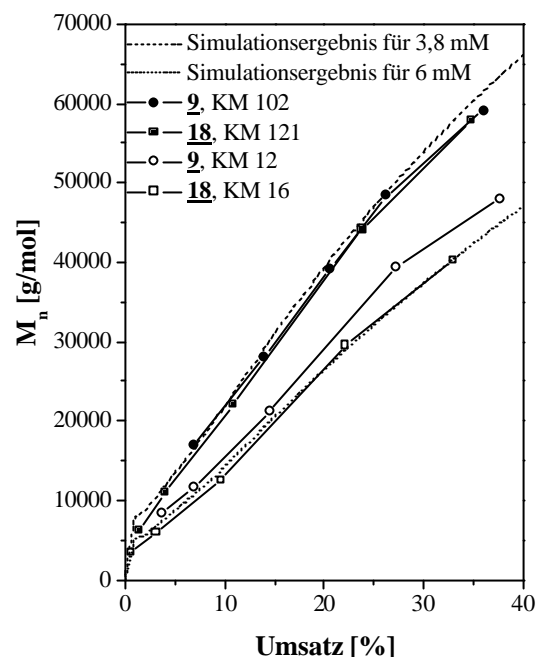


Abb. 73: Molmassenentwicklung mit dem Umsatz in Abhängigkeit von der eingesetzten Alkoxyaminkonzentration, Vergleich von Simulationsergebnissen mit den experimentell bestimmten; $T = 125\text{ °C}$

Durch die Simulation der Polymerisationen ist es möglich, die durch irreversible Kupplungsreaktionen der Radikalketten gebildeten Spezies getrennt zu betrachten. In Abb. 74 sind die Molmassenentwicklung und die Produktzusammensetzung über dem Umsatz für zwei verschiedene Alkoxyaminkonzentrationen (5 und 20 mM) dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass aus reinem bifunktionell terminiertem Polymer mit steigendem Umsatz immer mehr unifunktionelles und totes Polymer durch Abbrüche gebildet wird. Der Anteil des bifunktionellen Polymers nimmt stetig ab, der des unifunktionellen zu. Aus diesem Grund tritt die Bimodalität erst bei höheren Umsätzen auf. Die Betrachtung der Molmassen lässt deutlicher erkennen, dass die Bimodalität aus der Diskrepanz der Molmassen für die uni- und bifunktionellen Spezies resultiert. Je höher die eingesetzte Konzentration des Alkoxyamins, desto höher ist auch der Anteil der gewünschten Spezies im Polymer (Abb. 74 b). Der Grund hierfür liegt in der höheren N-Oxyl-Konzentration, so dass die vorliegenden Radikalketten während der Polymerisation schneller reversibel terminiert und Abbruchsreaktionen somit zurückgedrängt werden. Auch für trifunktionelle Alkoxyamine konnte dieses

Verhalten simuliert und gut nachvollzogen werden. Hier sind die ablaufenden Abbruchsreaktionen noch umfangreicher und die möglichen Polymerspezies noch zahlreicher und komplexer. Aus diesem Grund soll diese Möglichkeit im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter betrachtet werden.

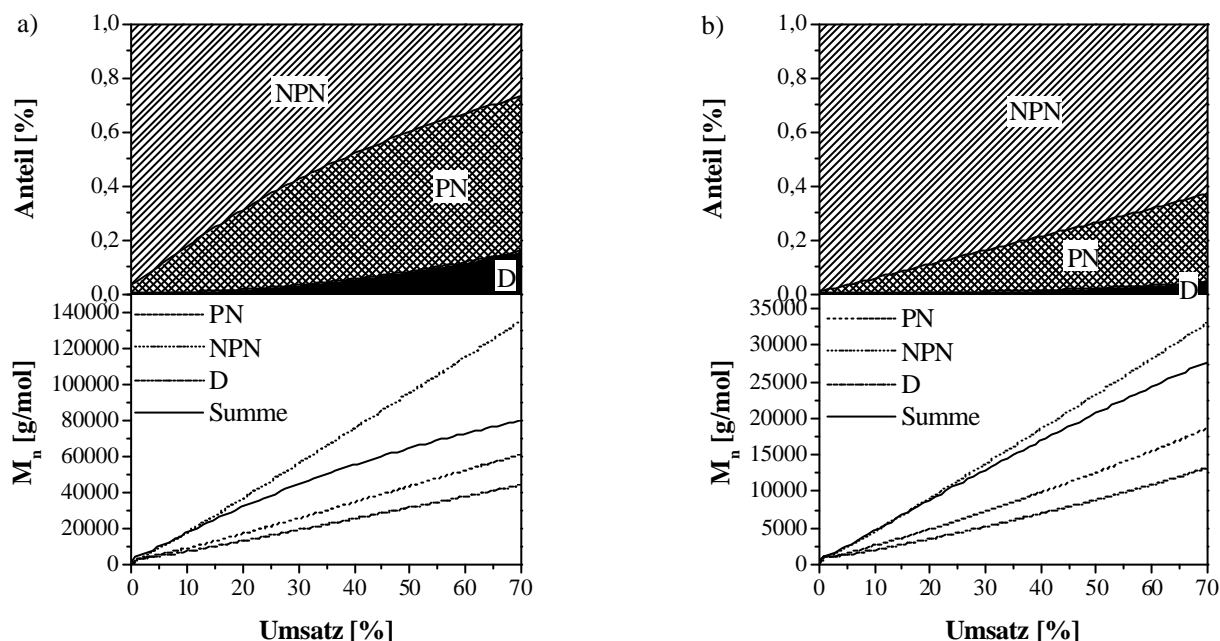


Abb. 74: Darstellung der Simulationsergebnisse: Zusammensetzung der Produkte und zahlenmittlere Molmassenentwicklung mit dem Umsatz, a) 0,005 M und b) 0,02 M bifunktionelles Alkoxyamin; NPN bifunktionell terminierte Ketten, PN unifunktionell terminierte Ketten, D totes Polymer

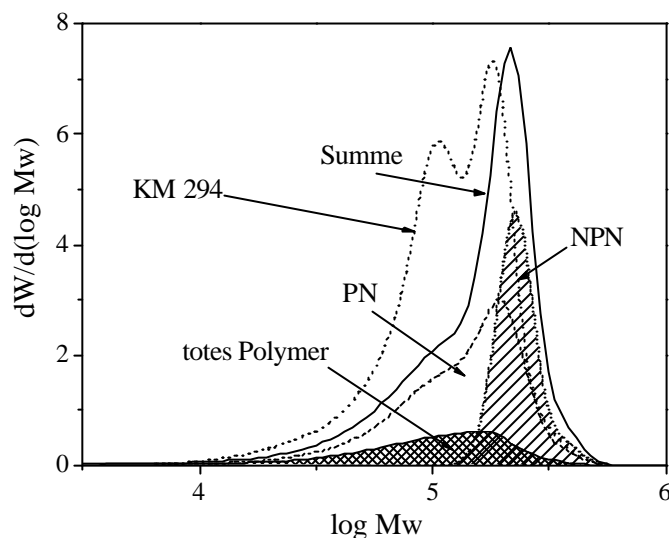
Abbruchsreaktionen können sowohl mit thermisch gestarteten Ketten als auch mit lebenden aktiven Ketten erfolgen. Bei bifunktionellen Alkoxyaminen kann die Funktionalität dadurch gleich bleiben oder sich verringern, bei trifunktionellen kann sie sich sogar erhöhen. Durch die damit verbundene, teilweise doch recht drastische Erhöhung der Molmasse kommt es gerade bei hohen Umsätzen zur Ausbildung einer Bimodalität in den Molmassenverteilungskurven, die durch die unterschiedlichen Spezies hervorgerufen wird.^{114,128,164,165,166} Das Simulationsergebnis der Molmassenverteilung der einzelnen Spezies und deren Summe ist in Abb. 75 dargestellt.

Diese Bimodalitäten werden ebenfalls bei der Verwendung von Alkoxyamin-gemischen unterschiedlicher Funktionalität erhalten. Miura et al.¹¹² polymerisierten Styrol mit einem uni-/trifunktionellen Gemisch bei 120 °C und erhielten eine bimodale Elutionskurve. Ebenso setzten Gnanou et al.¹²⁸ ein uni-/bifunktionelles Gemisch von SG1-Alkoxyaminen ein und erhielten ebenfalls eine bimodale Verteilung, die das

unterschiedliche Wachstum der beiden Alkoxyamine verdeutlicht; aber auch Stern-Stern-Kupplungen konnten beobachtet werden.

Auch in dieser Arbeit wurden bei den multifunktionellen Alkoxyaminen Bimodalitäten in den Molmassenverteilungen gefunden (s. Kap. 4.4, Abb. 84, 87, 88). In Abb. 75 ist beispielhaft eine Verteilung aus einer Polymerisation von Styrol mit **35** bei 145 °C dargestellt. Es ist deutlich eine Ähnlichkeit des experimentell erhaltenen Kurvenverlaufes zur dem aus der Simulation erkennbar.

Abb. 75: Produktverteilung des Polymers und dadurch entstehende Bimodalität der Molmassenverteilungskurve für die Simulation einer Polymerisation mit 0,005 M NRN bei einem Umsatz von 70 %, Vgl. mit Molmassenverteilung aus KM 294



Abschließend kann festgehalten werden, dass die Simulationsergebnisse gut mit den experimentell erhaltenen Werten übereinstimmen, so dass davon ausgegangen werden kann, dass mit Hilfe der Simulationen ein guter Einblick in die ablaufenden Reaktionen möglich ist. Das in Kap. 2.3.1 vorgestellte Modell ist somit zur Beschreibung der Polymerisationsprozesse gut geeignet. Die Bimodalitäten können aus der Entstehung von Abbruchprodukten resultieren. Auch bei Einsatz eines reinen bifunktionellen oder trifunktionellen Alkoxyamins werden mit zunehmender Polymerisationszeit und damit mit steigendem Umsatz immer mehr Nebenprodukte gebildet, die „höher-“, oder „niedrigerfunktionell“ sind. Durch die Tendenz der Radikale zu kombinieren, ist es nicht möglich, Polymere zu erhalten, die nur aus einer Spezies bestehen. Zwar kann der Anteil an Nebenprodukten mit Einsatz einer möglichst hohen Alkoxyaminkonzentration vermindert werden, allerdings sind dadurch nicht so hohe Molmassen erzielbar.

4.4 N-Oxyl kontrollierte radikalische Homopolymerisation von Styrol

Die in Kapitel 4.1 synthetisierten Alkoxyamine mit verschiedenen N-Oxylen wurden in der Homopolymerisation von Styrol eingesetzt. Styrol wird in der Literatur als Standardmonomer eingesetzt, mit dem die besten Ergebnisse erhalten werden und dessen thermische Selbstinitiiierung dabei einen entscheidenden Vorteil darstellt. Die Polymere sollen dahingehend untersucht werden, inwieweit die funktionelle Unreinheit der Alkoxyamine Auswirkung auf die Polymerisation hat. Die Versuche wurden in Masse bei Temperaturen zwischen 95 und 145 °C durchgeführt und das erhaltene Polymer anschließend in Methanol ausgefällt. Nach der Trocknung wurden die Molmassen durch GPC ermittelt. Die Endgruppenanalyse einiger Polymere erfolgte durch MALDI-ToF-Spektrometrie. Dazu wurden Polymere mit geringer Molmasse von $M_n < 7000$ g/mol untersucht. Aufgrund der zugeordneten Spezies können qualitative Aussagen über die Zusammensetzung des eingesetzten Alkoxyamins erhalten werden, die die Ergebnisse aus Kap. 4.1.3 bestätigen.

4.4.1 Polymerisationen mit unifunktionellen Alkoxyaminen

Zunächst sollen die Ergebnisse der Polymerisationen mit unifunktionellen Alkoxyaminen, die in unterschiedlichen Reinheiten isoliert werden konnten (Tab. 8: 94-98 %), dargestellt werden. Dabei erfolgt ein Vergleich einerseits zwischen den N-Oxylen und andererseits zwischen den verschiedenen Alkoxyaminstarterfragmenten. In Abb. 76 sind die Umsatz-Zeit-Kurven der Styrolpolymerisationen mit unterschiedlichen Konzentrationen von uni-EB-TEMPO **9**, uni-EB-TIPNO **37** und uni-EB-BIPNO **40** dargestellt. Auch bei Polymerisationszeiten von mehreren Stunden ist zu beobachten, dass mit TEMPO der geringste, mit BIPNO der höchste Umsatz erreicht wird. Dabei ist auch hier der Anfangsbereich der Polymerisation entscheidend. Während nach 180 min. bei einer Alkoxyaminkonzentration von 40 mM für uni-EB-TEMPO ein Umsatz von 34 % erreicht ist erhält man mit uni-EB-TIPNO und uni-EB-BIPNO 52 bzw. 64 %. Das Abknicken bei höherem Umsatz wird durch Monomerverarmung verursacht. Während die Umsätze der TEMPO-Polymerisationen untereinander relativ gut übereinstimmen (der Umsatz sollte unabhängig von der eingesetzten Alkoxyaminkonzentration sein), gibt es für verschiedene Konzentrationen von **37** und **40** sichtbare Unterschiede. Die bei Polymerisationsbeginn, durch die schnellere Dissoziation der Alkoxyamine verursachte, höhere Radikalkonzentration $[P\bullet]$ hat nach Gl. 18 eine höhere Polymerisationsgeschwindigkeit zur Folge. In kurzer Zeit wird, im Vergleich zu **9**, ein viel höherer Umsatz erreicht. Nach ca. 60 min.

gleichen sich die Polymerisationsgeschwindigkeiten der Versuche mit TIPNO und BIPNO denen mit TEMPO an. Der stationäre Zustand hat sich nun eingestellt und allein die thermische Selbstinitiiierung beeinflusst die Geschwindigkeit.

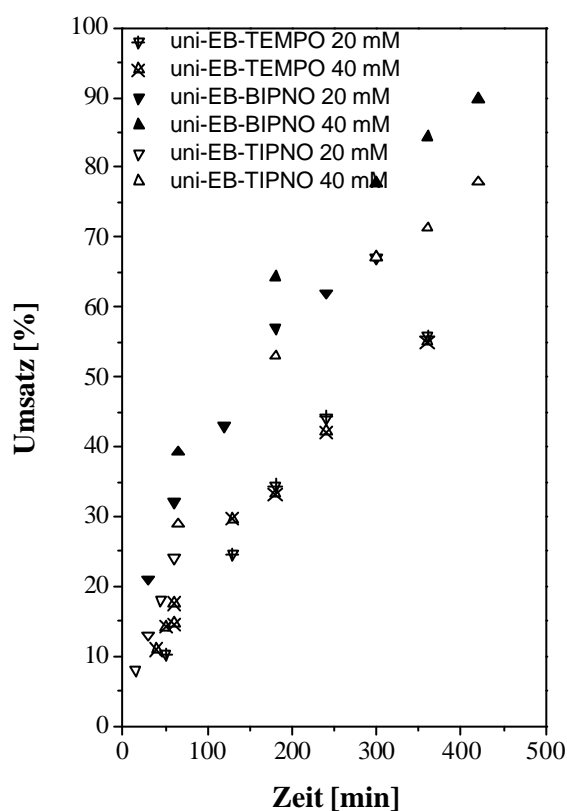


Abb. 76: Umsatz-Zeit-Kurven für die Styrolpolymerisation mit unterschiedlichen Konzentrationen der drei Alkoxyamine **9**, **37** und **40** (KM 393, 394, 449, 450, 554, 555)

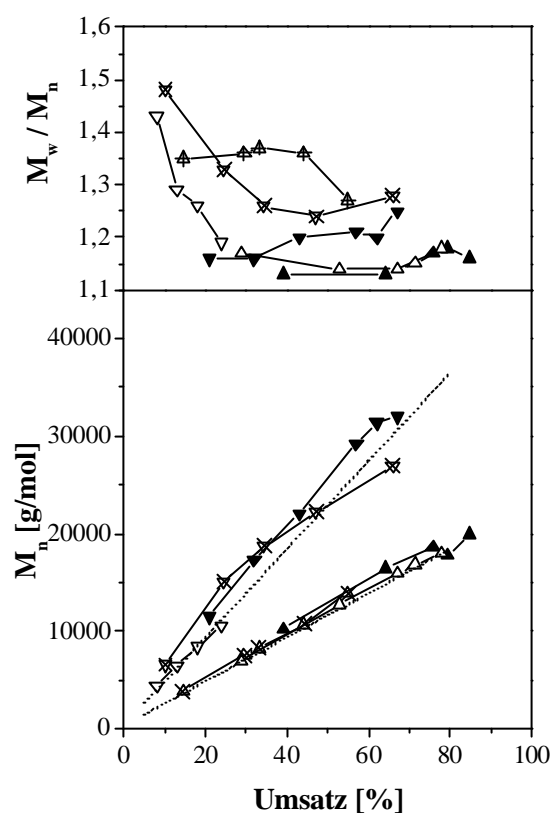


Abb. 77: Entwicklung der Molmassen und Polydispersitäten bei den Reaktionen nach Abb. 76, Legende s. dort

Die in Abbildung 77 dargestellte Molmassenentwicklung der Polymerisationen mit den drei Alkoxyaminen steigt linear mit dem Umsatz an. Die gemessenen Molmassen stimmen gut mit den theoretisch berechneten (gepunktete Geraden) überein, die nach Gl. 30 berechnet wurden. Die Polydispersitäten sind umso niedriger, je mehr Alkoxyamin eingesetzt wurde. Diese Tendenz ist für alle Alkoxyamine feststellbar. Für uni-EB-TEMPO liegen die Polydispersitäten jedoch erkennbar höher. Wie in Kap. 4.2 gefunden, ist die freie N-Oxyl-Konzentration bei **9** nicht so hoch, wie bei **37** und **40**. Abbruchsreaktionen zwischen zwei Radikalen sind häufiger möglich, da diese nicht so schnell mit **1** reversibel terminiert werden. Als Folge werden höhere Polydispersitäten erhalten.

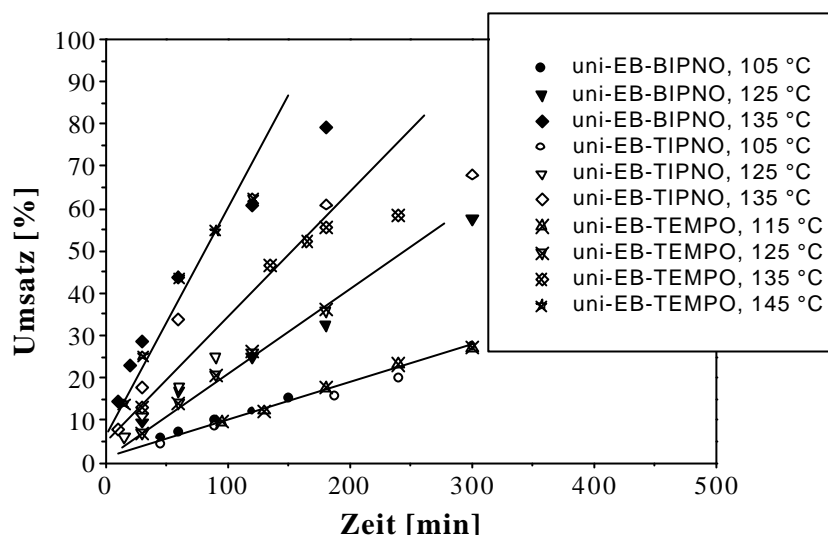


Abb. 78: Vergleich der Umsatz-Zeit-Kurven für die Styrolpolymerisation mit je 5 mM 9, 37 und 40 bei verschiedenen Temperaturen (KM 101a-104, 388, 390, 391, 444, 446, 447)

Das Umsatz-Zeit-Verhalten der Polymerisationsversuche bei verschiedenen Temperaturen sind in Abbildung 78 dargestellt. Für die Polymerisationen mit BIPNO und TIPNO werden bei niedrigeren Temperaturen höhere Umsätze erreicht als mit TEMPO. So wird z.B. mit 37 und 40 bei 105 °C der gleiche Umsatz erreicht, wie mit 9 bei 115 °C. Dies spricht dafür, dass die Alkoxyamine mit TIPNO und BIPNO schon bei niedrigen Temperaturen dissoziieren und die Polymerisation starten, wie für Alkoxyamine der zweiten Generation gefunden wurde.^{150,152}

Die in diesem Kapitel hergestellten Polymere wurden von W. Dempwolf in unserem Arbeitskreis mittels MALDI-ToF-Spektrometrie untersucht.¹⁶⁷ Die im Polymer enthaltenen Endgruppen – Nitroxid und Starterfragment des Alkoxyamins – konnten identifiziert werden. Für Polystyrol mit 37 und 40 werden sehr stark verrauschte Spektren erhalten (Abb. 79). Die beobachteten Peaks können den vermuteten Spezies zugeordnet werden. Es ist auffällig, dass bei beiden Nitroxiden Fragmente entstehen, die bei mit 9 erhaltenem Polystyrol nicht erhalten werden. Uni-EB-TEMPO terminierte Polymere liefern ein Signal, während für TIPNO-terminierte Polymere 3 Serien und für BIPNO-terminierte 2 Serien erhalten werden. Tabelle 9 gibt eine Übersicht der zugeordneten Spezies basierend auf der Durchschnittsmasse oder, wenn möglich, auf dem monoisotopisch aufgelösten Signal.

Tabelle 9: Berechnung der theoretischen durchschnittlichen Massen möglicher Polymerstrukturen und Zuordnung zu den experimentell ermittelten Peaks, n = Zahl der Styroleinheiten im Polymer, S = Styrol

| Peak | gemessen m/z | theor. m/z | Verbindung | n |
|------|----------------|--------------|---|-----|
| A | 1443,51 | 1443,1 | $(\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)/\text{S}_n/\text{C}_4\text{H}_9\text{NO})\text{H}^+$ | 12 |
| B | 1416,54 | 1415,05 | $(\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)/\text{S}_n/\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO})\text{H}^+$ | 11 |
| C | 1473,53 | 1472,16 | $(\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)/\text{S}_n/\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{NO})\text{H}^+$ | 11 |
| D | 2168,62 | 2167,21 | $(\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)/\text{S}_n/\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{NO})\text{H}^+$ | 17 |
| E | 2217,41 | 2214,24 | $(\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)/\text{S}_n/\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO})\text{H}^+$ | 18 |

Die im Gegensatz zu TEMPO recht labilen Nitroxide sind den recht extremen Bedingungen nicht gewachsen und zeigen einen Zerfall. Bei beiden Nitroxiden können die Signale B und E rechnerisch Fragmenten zugrundegelegt werden, bei denen die *tert*-Butylgruppe abgespalten wurde. Das Hauptwiederholungssignal A bei TIPNO-terminiertem Polystyrol kann einer Spezies $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)/\text{St}/\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}]$ zugeordnet werden. Beide Signale sind rechnerisch möglich. Die Signale C und D können den erwarteten unifunktionellen Polystyrolketten zugeordnet werden, die einseitig mit TIPNO bzw. BIPNO terminiert sind.

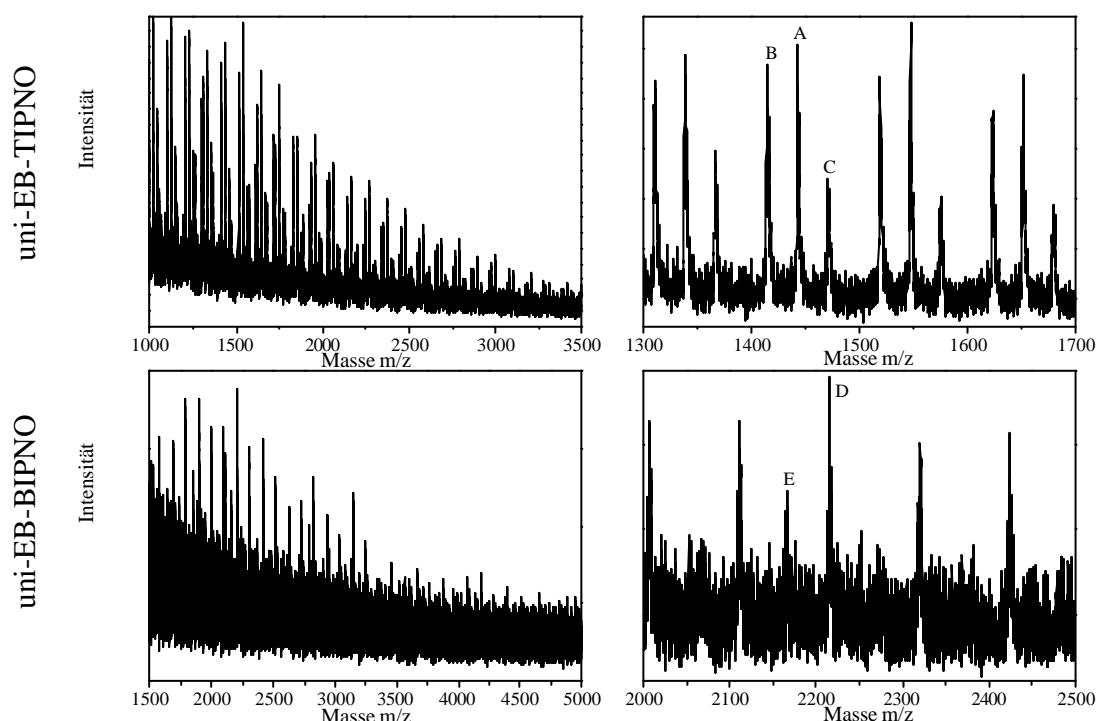


Abb. 79: MALDI-ToF-Spektren der Polymere aus den Polymerisationen mit **37** (KM 569a.1) und **40** (KM 387.2)

Weiterhin wurden Styrolpolymerisationen mit TEMPO-funktionalisierten Alkoxyaminen, die auf Basis unterschiedlicher Edukte hergestellt wurden, durchgeführt. Dazu wurden uni-EB-TEMPO **9** und uni-S-TEMPO **31**, die in fast reiner Form (95 und 97 %) isoliert werden konnten, und uni-Cum-TEMPO **34**, das in nur 47 %iger Reinheit erhalten wurde (Kap. 4.1.3, Tab. 8), in der Polymerisation eingesetzt.

In Abbildung 80 a) ist ein Vergleich der Umsatz-Zeit-Kurven dargestellt. Das Umsatz-Zeit-Verhalten lässt keinen Unterschied hinsichtlich der verschiedenen Edukte erkennen. Die unterschiedlichen Bindungsdissoziationsenergien haben keinen merklichen Einfluss auf den Umsatz. Die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten liegen zwischen 10,4 und 11,4 %/h und damit im Bereich der thermischen Autopolymerisation. Für **34** wird eine geringe Induktionsperiode im Vergleich zu den anderen Alkoxyaminen beobachtet. Sie wird durch freies TEMPO verursacht, das durch den schon bei niedrigen Temperaturen (45 °C¹⁵¹) stattfindenden Zerfall gebildet wird (s. Kap. 4.1.3).

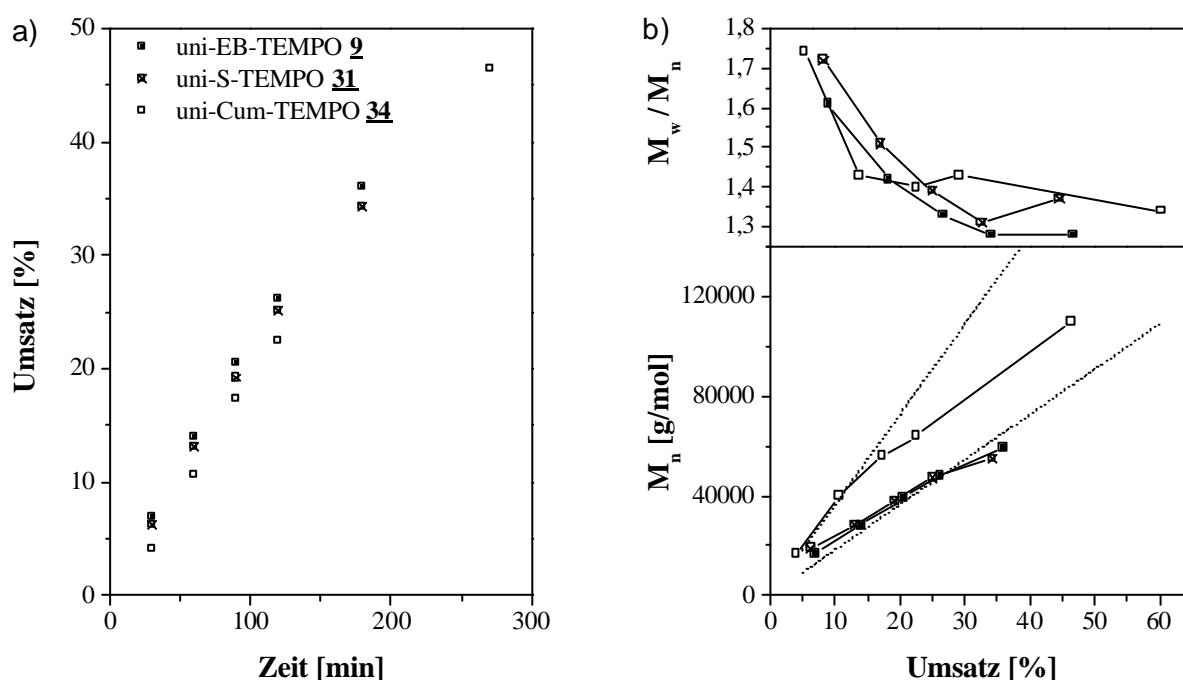


Abb. 80: Styrolpolymerisation mit 5 mM TEMPO-Alkoxyaminen aus unterschiedlichen Edukten bei 125 °C, Vergleich von a) Umsatz-Zeit-Verhalten, b) Molmassenentwicklung und Polydispersitäten; gepunktete Linien: theor. Molmassen für 5 und 2,7 mM Alkoxyamin, Legende siehe a); KM 102, 159, 273

Bei der Betrachtung der Molmassen fällt eine große Diskrepanz der uni-Cum-TEMPO-Polymere auf, deren Molmassen viel höher liegen und einer Berechnung der

theoretischen Molmassen mit einer eingesetzten Alkoxyaminkonzentration von 2,7 statt 5 mM entsprechen. Dieses Ergebnis ist damit zu erklären, dass das Alkoxyamin **34** im Gegensatz zu den anderen beiden nicht in reiner Form hergestellt werden konnte. Für eine Alkoxyaminkonzentration von 5 mmol/l wurde aufgrund der angenommenen Molmasse von $M(\mathbf{34}) = 275,43 \text{ g/mol}$ eine bestimmte Masse von **34** eingesetzt. Da das Alkoxyamin jedoch auch noch Edukt enthält, wurde effektiv mit einer geringeren Alkoxyaminkonzentration gearbeitet. Mit diesen Überlegungen ist das abweichende Verhalten der Molmassenentwicklung nachzuvollziehen.

Die MALDI-ToF-Untersuchung der Polymere, die mit **9** und **34** hergestellt wurden liefert Spektren mit jeweils nur einem Signal, das eindeutig den Strukturelementen $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CHCH}_3/\text{St}/\text{TEMPO}]\text{H}^+$ bzw. $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}(\text{CH}_3)_2/\text{St}/\text{TEMPO}]\text{H}^+$ zugeordnet werden kann. Die unifunktionell terminierten Polystyrolketten konnten so nachgewiesen werden.

4.4.2 Polymerisationen mit bifunktionellen Alkoxyaminen

Der Vergleich der bifunktionellen Alkoxyamine untereinander kann in Anlehnung an die Diskussion der Polymerisationsergebnisse mit unifunktionellen Alkoxyaminen geführt werden.

Für den Vergleich der einzelnen N-Oxyle untereinander werden die Polymerisationen mit bi-DEB-TEMPO **18**, bi-DEB-TIPNO **38** und bi-BVPE-BIPNO **41** durchgeführt. Die Alkoxyamine besitzen unterschiedliche Reinheiten von 84, 70 und 83 % (Tab. 8). In den Abbildungen 81 und 82 sind die Ergebnisse der Polymerisationen dargestellt. Zunächst fällt, wie erwartet, wiederum die große Diskrepanz zwischen dem Umsatz-Zeit-Verhalten der Styrolpolymerisationen mit **18** und dem mit **38** bzw. **41** auf. Die Aufspaltung ist hier noch ausgeprägter, als bei den unifunktionellen Alkoxyaminen. Während für beide bi-DEB-TEMPO-Konzentrationen eine Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit von ca. 10-12 %/h erreicht wird, ist die für die anderen beiden Alkoxyamine mit 34-41 %/h für **38** und 37-44 %/h für **41** wesentlich erhöht. Für die höhere Konzentration wird dabei analog zu den unifunktionellen Alkoxyaminen jeweils die höhere Bruttogeschwindigkeit gefunden. Dieses Verhalten wird bis ca. 70 min. Reaktionszeit beobachtet, danach gleicht sich auch hier, wie erwartet, die Steigung der von bi-DEB-TEMPO an. Die Monomerverarmung bei hohen Umsätzen verursacht ein Abknicken der Umsatz-Zeit-Kurven bei allen drei Alkoxyaminen.

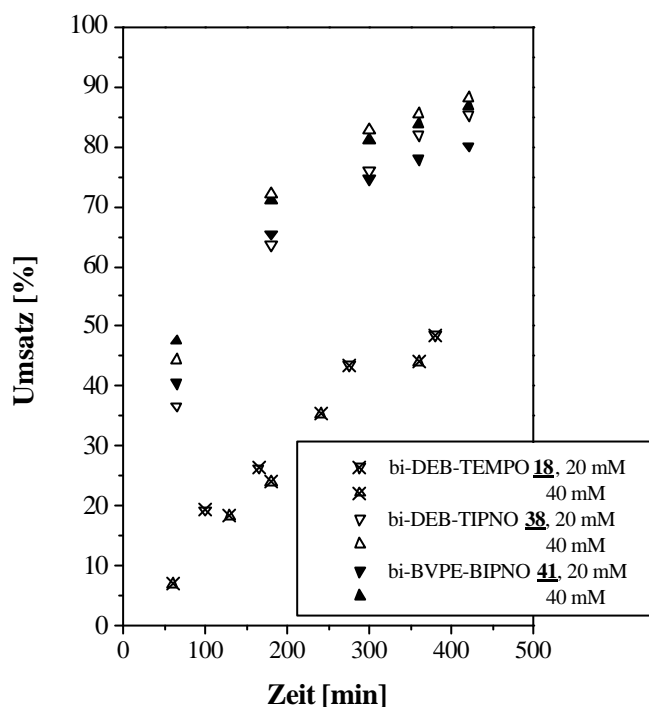


Abb. 81: Umsatz-Zeit-Kurven für die Styrolpolymerisation mit unterschiedlichen Konzentrationen der drei Alkoxyamine **18**, **38** und **41** bei 125 °C in Masse (KM 241a, 406, 407, 472, 473, 500)

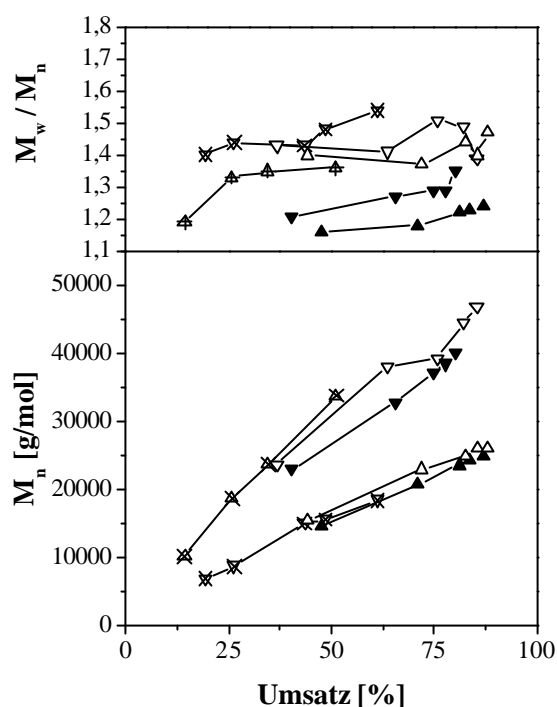


Abb. 82: Molmassenentwicklung für die Styrolpolymerisationen aus Abb. 81, Legende s. dort

Die Polydispersitäten von BIPNO liegen sichtbar unterhalb denen von TIPNO und TEMPO. Letztere sind am höchsten, liegen aber noch unterhalb 1,5. Allen gemeinsam ist die allmähliche Erhöhung mit fortschreitendem Umsatz. Dieses Verhalten kann der Bildung von Abbruchprodukten zugeschrieben werden. Bei der Molmassenentwicklung zeigt sich kein Unterschied zwischen den drei N-Oxylen. Der lineare Verlauf lässt auf eine gute Kontrolle der Polymerisation schließen.

Abb. 83 zeigt den Vergleich der Polymerisationsergebnisse mit bifunktionellen Alkoxyamine auf Basis unterschiedlicher Edukte. Die Alkoxyamine besitzen unterschiedliche Reinheiten von 84 % für bi-DEB-TEMPO, 58 % für bi-DiPB-TEMPO und 31 % für bi-DVB-TEMPO. Das Umsatz-Zeit-Verhalten ist für alle gleich. Die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit liegt mit 12,3 %/h im Bereich der durch die thermische Autopolymerisation von Styrol gegeben ist und ist somit nicht von der Struktur des Starterfragmentes abhängig.

Die Polydispersitäten liegen unter 1,5 und damit im Bereich der kontrollierten Polymerisation, für bi-DEB-TEMPO wird dabei die niedrigste erreicht. Bei bi-DVB-

TEMPO könnten noch nicht umgesetzte Doppelbindungen im Alkoxyamin für eine geringe Verzweigung des Polymers bzw. zur Bildung von Seitenarmen führen, was sich in einer höheren Polydispersität äußern würde.

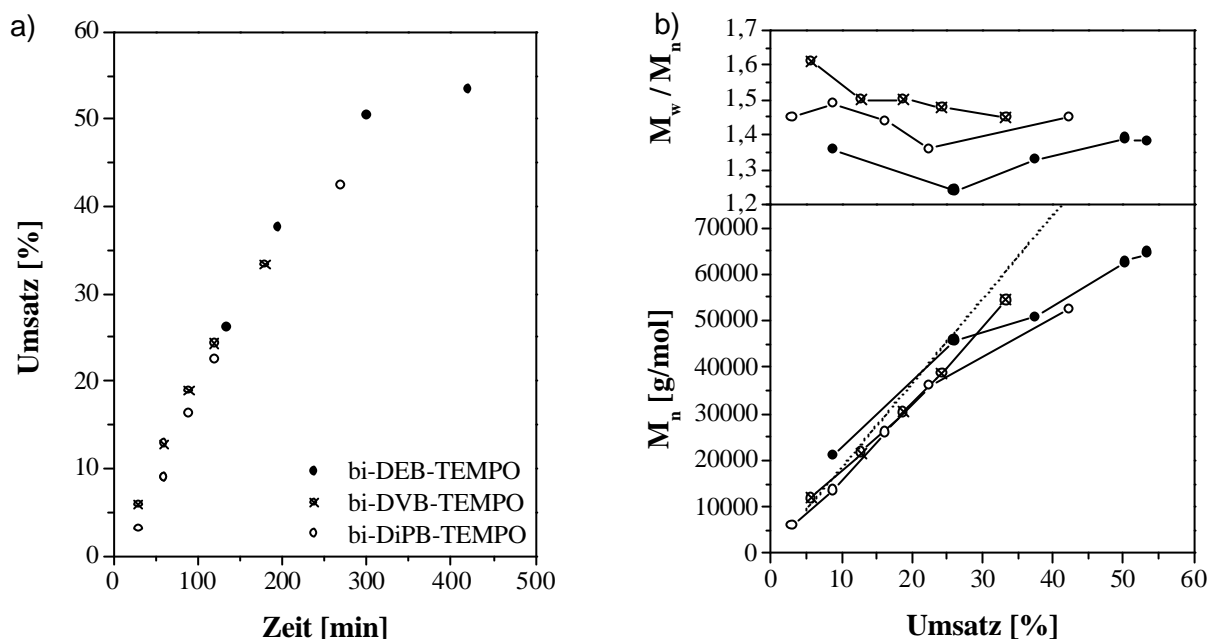


Abb. 83: Styrolpolymerisationen mit 5 mM bifunktionellen TEMPO-Alkoxyaminen aus unterschiedlichen Edukten bei 125 °C, Vergleich von a) Umsatz-Zeit-Verhalten, b) Molmassenentwicklung und Polydispersitäten (KM 178, 235, 292)

Der lineare Molmassenanstieg deutet auf eine kontrollierte Polymerisation hin. Für alle drei Alkoxyamine liegen die Molmassen nahe beieinander und zeigen kein abweichendes Verhalten von der für 5 mM Alkoxyamin berechneten theoretischen Molmasse. Obwohl die Reinheiten teilweise doch recht stark variieren, ist hier kein abweichendes Verhalten wie bei den unifunktionellen Alkoxyaminen erkennbar. Die Abweichung bei höheren Molmassen ist auf die bei kleinen Alkoxyaminkonzentrationen besonders ins Gewicht fallende zusätzliche thermische Ketteninitiierung zurückzuführen.

Bei den bifunktionellen Alkoxyaminen kam es insbesondere bei höheren Umsätzen immer wieder zu einer sichtbaren Verbreiterung der Molmassenverteilung, und teilweise bildeten sich sogar bimodale Verteilungen aus. Abb. 84 a) zeigt eine solche Kurve des Polystyrols mit bi-DiPB-TEMPO **35** bei 145 °C. Hier ist dieses Verhalten besonders ausgeprägt, während bei **18** und **32** meist nur eine leichte Verbreiterung zu erkennen ist. Dies kann mit den Aussagen über die Reinheit der Alkoxyamine aus Kap. 4.1.3 erklärt werden. Wie dort gefunden wurde, liegen **18** und **32** in höherer

Reinheit hinsichtlich ihrer Funktionalität vor als **35**. Liegen Spezies unterschiedlicher Funktionalität (bei **35** uni- und bifunktionelle Moleküle) in einem Gemisch vor, so wachsen unifunktionelle Ketten in gleicher Zeit nur halb so lang, wie bifunktionelle. Dieses unterschiedliche Wachstumsverhalten spiegelt sich in der Bimodalität wieder. Je funktionell unreiner das Alkoxyamin, desto ausgeprägter ist die Bimodalität.

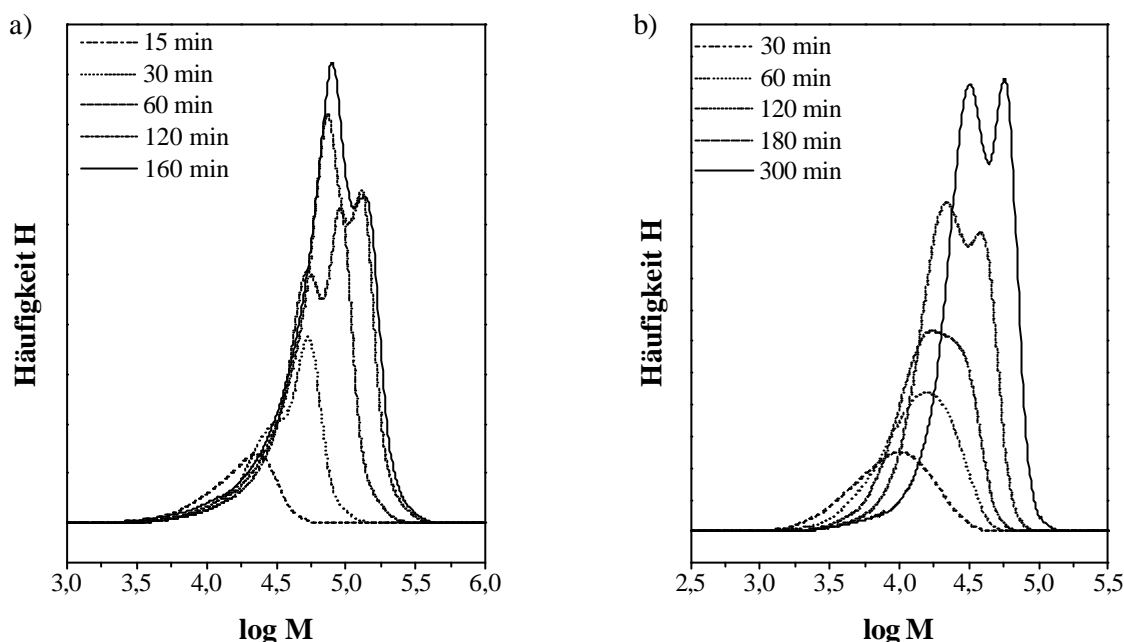


Abb. 84: Umsatzskalierte Molmassenverteilung a) der Styrolpolymerisation mit 5 mM bi-DiPB-TEMPO bei 145 °C (KM 294); b) der Styrolpolymerisation mit je 0,01 mM uni-EB-TEMPO und bi-DEB-TEMPO bei 125 °C (KM 336)

Zur Demonstration dieses Effektes wurden ein Gemisch gleicher Anteile der uni- und bifunktionellen Alkoxyamine uni-EB-TEMPO **9** und bi-DEB-TEMPO **18** in einer Styrolpolymerisation eingesetzt. Diese Alkoxyamine wurden hinsichtlich ihrer Funktionalität in ca. 94 bzw. 84 %iger Reinheit erhalten (s. Tab. 8, KM 3 und KM 7). Für die mit **9** und **18** hergestellten Polymere wurde ebenfalls eine bimodale Molmassenverteilung erhalten, die die unterschiedlichen Zuwachsraten der einzelnen Spezies verdeutlicht. Die aus beiden Maxima bestimmten Molmassen haben Werte von $M_{n,1} = 31800$ und $M_{n,2} = 57000$. Somit konnte auch experimentell gefunden werden, dass bifunktionelle Ketten doppelt so schnell wie unifunktionelle wachsen. Besonders bei höheren Umsätzen tritt die Ausbildung einer Bimodalität vermehrt auf. Dies wird durch die mittels Modellrechnungen erhaltenen Aussagen in Kap. 4.3 bestätigt: Während der Polymerisation finden Radikalkombinationsreaktionen statt, die zu höhermolekularen Produkten führen. Diese besitzen meist eine viel höhere

Molmasse als die durch normale Polymerisation entstandenen Ketten, wodurch sich eine Bimodalität der Molmassenverteilung zeigt. Während der Polymerisation mit einem bifunktionellen Alkoxyamin entstehen so durch Radikalkombinationen, z.B. mit thermisch gestarteten Radikalketten, auch unifunktionelle Ketten. Ebenso können auch thermisch gestartete Styrolradikale unter Ausbildung von unifunktionellen Ketten durch TEMPO terminiert werden.

Beide Aspekte, das gleichzeitige Vorliegen unterschiedlicher Alkoxyaminspezies und die Möglichkeit der Kombination zweier Radikalketten, kommen in Frage, die auftretende Bimodalität zu verursachen. Wie in Kap. 4.3 gefunden wurde, ist der Anteil der irreversibel terminierten Kombinationsprodukte für höhere Konzentrationen des Alkoxyamins jedoch gering. Die Ausbildung der Bimodalität wird deshalb weniger stark ausgeprägt sein, als die, die durch Alkoxyamingemische hervorgerufen wird. Aus diesem Grund wird eher die Tatsache, dass keine reinen Alkoxyamine eingesetzt wurden, für die Ausbildung der Bimodalitäten verantwortlich sein.

Von den mit den bifunktionellen Alkoxyaminen **18**, **32** und **35** hergestellten Polymeren wurden MALDI-ToF-Spektren aufgenommen. Auswertbar waren jedoch nur die Spektren der mit **18** und **35** hergestellten Polystyrole. Für **18** wurde ein Hauptsignal, das dem Strukturelement $[\text{CH}_3\text{HC}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CHCH}_3/\text{S}/2\text{TEMPO}]\text{H}^+$ und ein Nebensignal gefunden, das einer Überlagerung der Strukturelemente $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CHCH}_3/\text{S}/\text{TEMPO}/\text{DA}]\text{H}^+$ und $[\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CHCH}_3/\text{S}/\text{TEMPO}]\text{H}^+$ entspricht. Für **35** wurden 2 Serien erhalten, die den Strukturelementen $[\text{C}_3\text{H}_7(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{CH}_3)_2/\text{S}/\text{TEMPO}]\text{H}^+$ und $[\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{CH}_3)_2/\text{S}/2\text{TEMPO}]\text{H}^+$ entsprechen. Somit kann auch die MALDI-ToF-Spektrometrie zur Charakterisierung der Alkoxyamine herangezogen werden. Auch sie liefert mit den erhaltenen Spektren Beweise für Alkoxyamingemische, da für beide enthaltenen Alkoxyaminspezies (uni- und bifunktionell) die entsprechenden Polymerstrukturen identifiziert und zugeordnet werden können.

4.4.3 Polymerisationen mit trifunktionellen Alkoxyaminen

Beim Einsatz von trifunktionellen Alkoxyaminen in der SFRP ist zu beachten, dass, anders als bei uni- und bifunktionellen Alkoxyaminen, keine linearen Ketten entstehen. Da jede Funktionalität in der Lage ist, Monomermoleküle einzulagern, wächst die Kette an allen drei Enden, wodurch es zur Ausbildung von einer Kette mit einem Seitenarm bzw. eines dreifachen Sternpolymers kommt. Die hier eingesetzten Alkoxyamine konnten nicht in reiner Form isoliert werden (Tab. 8) und wurden wie erhalten eingesetzt. Abb. 85 a) zeigt das Umsatz-Zeit-Verhalten der Polymerisationen

von Styrol mit je 5 und 20 mM tri-TEB-TEMPO 17, tri-TEB-TIPNO 39 und tri-TVC-BIPNO 42 bei 125 °C. Auch hier ist eine Beschleunigung der Polymerisationen mit TIPNO gegenüber der mit TEMPO zu beobachten. Der höchste Umsatzzuwachs wird dabei am Anfang der Polymerisation erzielt. Mit dem Alkoxyamin tri-TVC-BIPNO 42 werden unerwartete Ergebnisse erhalten. Hier ist keine nochmalige Steigerung der Geschwindigkeit gegenüber TIPNO zu beobachten, wie es bei den uni- und bifunktionellen Alkoxyaminen der Fall war, sondern die Polymerisation ist ebenso langsam, wie die mit TEMPO.

In Abb. 85 b) sind die Polydispersitäten und Molmassen über dem Umsatz aufgetragen. Die Polydispersitäten liegen für TEMPO und TIPNO mit Werten zwischen 1,3 und 1,6 größtenteils im Bereich der kontrollierten Polymerisation. Außerdem deutet auch der lineare Anstieg der Molmassen mit dem Umsatz auf eine Kontrolle hin. Es ist bei beiden keine Abhängigkeit von dem jeweils eingesetzten N-Oxyl zu erkennen. Die Molmassen mit 20 mM Alkoxyamin stimmen besser mit den theoretisch berechneten überein als die mit 5 mM. Thermisch zusätzlich initiierte Radikale haben bei geringerer Alkoxyaminkonzentration eine größere Auswirkung auf die Molmassen. Die Ergebnisse mit tri-TVC-BIPNO lassen eindeutig auf eine unkontrolliert ablaufende Polymerisation schließen.

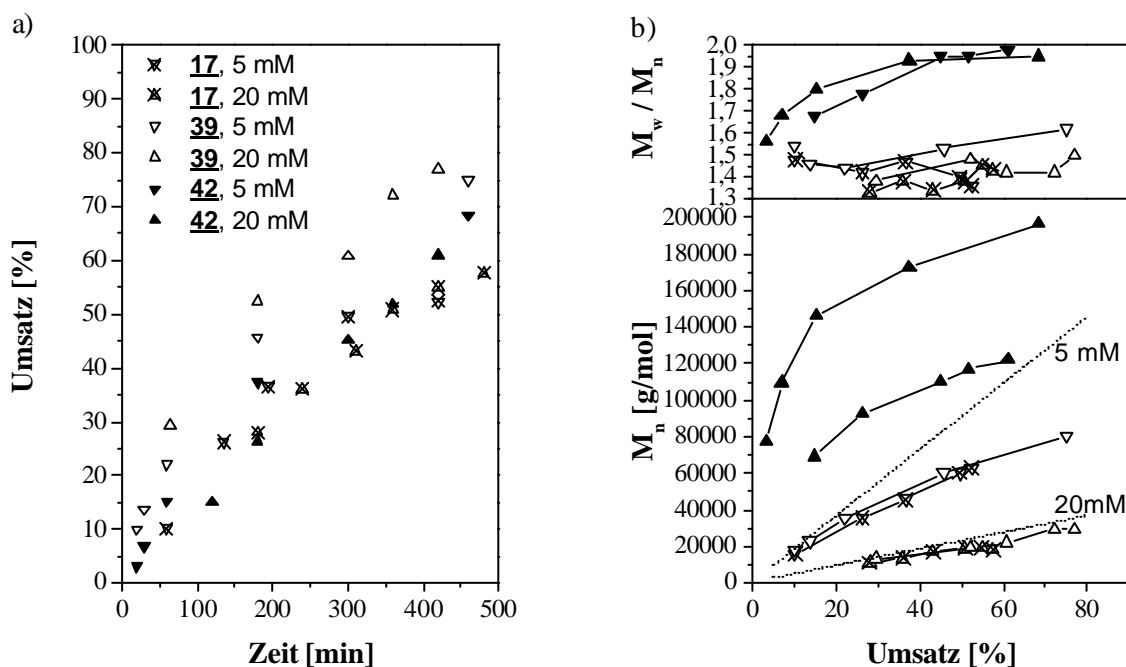


Abb. 85: a) Umsatz-Zeit-Verhalten und b) Entwicklung der Molmassen und Polydispersitäten mit dem Umsatz der Styrolpolymerisationen bei 125 °C in Masse mit 5 und 20 mM tri-TEB-TEMPO 17, tri-TEB-TIPNO 39 und tri-TVC-BIPNO 42 (KM 140a, 228, 416, 419, 482, 485)

Die Polydispersitäten steigen von anfänglich 1,55 auf Werte knapp unter 2 und die Molmassen zeigen keinen linearen Anstieg, sondern den Verlauf einer unkontrollierten thermischen Autopolymerisation. Diese Ergebnisse lassen vermuten, dass sehr wenig bzw. kein Alkoxyamin eingesetzt wurde. Im Hinblick auf die Ergebnisse aus Kap. 4.1.2 und 4.1.3 wird vermutet, dass der Cyclohexanring im Gegensatz zum Benzolring, kein geeignetes Ausgangsprodukt für die Synthese des Alkoxyamins auf Mn-katalysiertem Weg ist. Die Ergebnisse der Alkoxyamincharakterisierung mittels GPC lassen darauf schließen, dass das vermeintliche „Alkoxyamin“ hauptsächlich aus unumgesetztem Edukt TVC besteht. Diese Tatsache erklärt den unkontrollierten Verlauf.

Ausgehend von den Alkoxyaminen tri-TEB-TEMPO **17** (15,3 % Reinheit), tri-TiPB-TEMPO **36** (21,6 % Reinheit) und tri-TVC-TEMPO **33** (kein trif. Produkt) wurden Styrolpolymerisationen bei 125 °C durchgeführt. Bei Variation des Starterfragments bei gleichem N-Oxyl TEMPO **1** sind in Abb. 86 einige Unterschiede zu finden. Die Polydispersitäten für tri-TVC-TEMPO **33** liegen, im Gegensatz zu oben (tri-TVC-BIPNO **42**), zwischen 1,24 und 1,35. Auch mit den anderen beiden Alkoxyaminen tri-TEB-TEMPO **17** und tri-TiPB-TEMPO **36** werden gute Polydispersitäten erreicht, die meist unter 1,5 liegen.

Die Molmassen aller drei Alkoxyamine weichen von den für 5 mM Alkoxyamin theoretisch berechneten nach unten ab. Dieses Verhalten spricht für eine höhere Alkoxyaminkonzentration. Da alle drei Alkoxyamine nicht funktionell rein vorliegen, sondern uni- und bifunktionelle Spezies als Hauptprodukte gefunden werden (Kap. 4.1.3, Tab. 8), wird bei der Einwaage ein Fehler zu höherer Alkoxyaminkonzentration verursacht. Der Berechnung der Masse des einzusetzenden Alkoxyamins wurde die Molmasse des „trifunktionellen“ Alkoxyamins zugrundegelegt. Da dieses jedoch hauptsächlich aus uni- und bifunktionellen Alkoxyaminspezies mit geringerer Molmasse besteht, sind in praxi mehr Alkoxyaminmoleküle eingesetzt worden. Die Molmassen aus den Polymerisationen mit **17** und **36** stimmen mit den für 6,5 mM Alkoxyamin theoretisch berechneten überein. Für **33** wird eine Übereinstimmung mit den Molmassen für eine Alkoxyaminkonzentration von 10 mM gefunden. Im Hinblick auf die in Tab. 8 gefundenen Anteile kann dieses Ergebnis erklärt werden. Während **17** und **36** auch trifunktionelle Alkoxyaminmoleküle enthalten, werden für **33** nur uni- und bifunktionelle Spezies gefunden. Hier ist die eingesetzte Konzentration am höchsten und somit die Abweichung der Molmassendifferenz am größten.

Dass auch die trifunktionellen Alkoxyamine nicht funktionell rein vorliegen, beweisen wiederum die bei höheren Umsätzen auftretenden Bimodalitäten der

Molmassenverteilungen. Abb. 87 zeigt eine solche Molmassenverteilung für eine Styrolpolymerisation mit tri-TEB-TEMPO **17** bei 135 °C. Eine ähnliche Verteilung wird für die Polymerisation mit einem Gemisch der Alkoxyamine **9** und **17** erhalten (KM 337). Kombinationsabbrüche der lebenden Ketten mit thermisch initiierten toten Ketten können ebenfalls die Ursache sein.

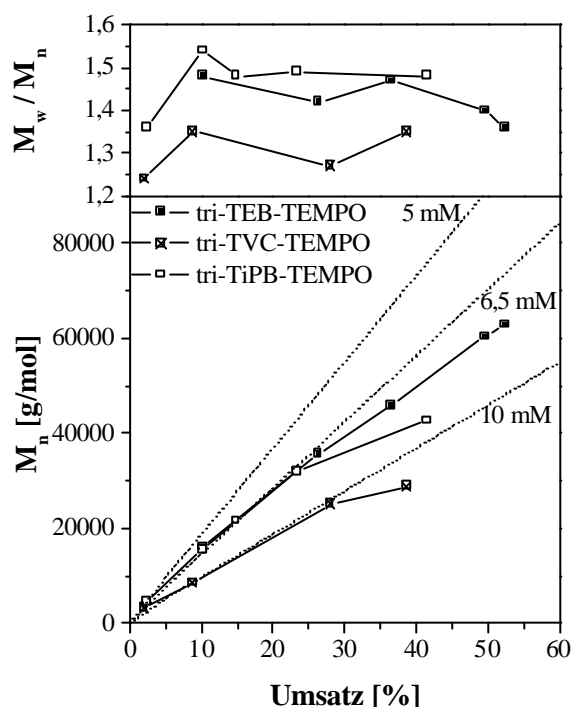


Abb. 86: Entwicklung der Molmassen und Polydispersitäten mit dem Umsatz für die Styrolpolymerisation bei 125 °C in Masse mit je 5 mM tri-TEB-TEMPO **17**, tri-TVC-TEMPO **33** und tri-TiPB-TEMPO **36**, gepunktete Linien: theoretisch berechnete Molmassen für 5, 6,5 und 10 mM Alkoxyamin (KM 140a, 197, 311)

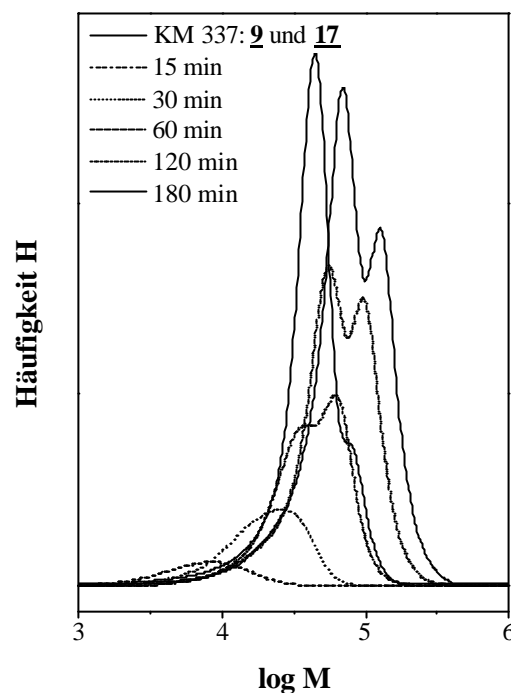


Abb. 87: Umsatzskalierte Molmassenverteilung der Styrolpolymerisation mit 5mM tri-TEB-TEMPO bei 135 °C (KM 141a); dicke Linie: Styrolpolymerisation mit Alkoxyamingemisch aus **9** [0,01] und **17** [0,003] (KM 337)

Die Auswertung der MALDI-ToF-Spektren der trifunktionellen Alkoxyamine mit **17** und **36** war bedingt möglich. Es wurden Signale für uni- und bifunktionell terminiertes Polystyrol gefunden. Trifunktionell terminiertes Polystyrol unterscheidet sich jedoch von unifunktionell terminiertem um nur 2 g/mol, so dass eine partielle Überlagerung der Signale vermutet wird. Die Charakterisierung der trifunktionellen Alkoxyamine kann somit mittels MALDI-ToF nur bedingt erfolgen und wird im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

4.4.4 Polymerisationen mit kondensierten Hydroaromaten im Alkoxyamin

Die Synthese von uni-, bi und trifunktionellen Alkoxyaminen auf Basis eines Benzolkerns beinhaltet die Schwierigkeit der Reinigung der Produkte, da sie meist nur in öliger Konsistenz isolierbar sind. Besonders, wenn durch das N-Oxyl Diastereomere ausgebildet werden können. Neben dem Versuch, aus TIPNO das achirale BIPNO zu synthetisieren, wurde deshalb auch auf andere Edukte, die selbst schon kristallin vorliegen, zurückgegriffen. Die Alkoxyamine aus Indan, Tetrahydronaphthalin und 2,6-Diethylnaphthalin wurden erfolgreich in der SFRP eingesetzt. Im Folgenden sollen die Styrolpolymerisationen dieser drei näher untersucht werden. Abb. 90 a) zeigt das Umsatz-Zeit-Verhalten der Styrolpolymerisationen mit je 10 und 20 mM Ind-TEMPO **43** (49 % Reinheit), THN-TEMPO **44** (56 % Reinheit) und DEN-TEMPO **45** (92 % Reinheit).

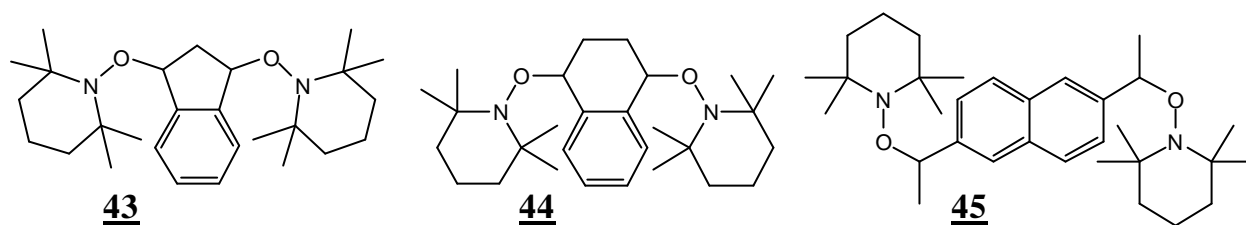


Abb. 88: In der Polymerisation von Styrol eingesetzte Alkoxyamine

Das Umsatz-Zeit-Verhalten ist mit **45** für beide Konzentrationen gleich, die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten v_{Brutto} betragen 9,4 bzw. 9,8 %/h. Sie liegen damit etwas niedriger als für die thermische Selbstinitiiierung von Styrol erwartet. Für die Alkoxyamine **43** und **44** werden mit 10 mM ähnliche Geschwindigkeiten erhalten. Für höhere Konzentrationen (20 mM) werden noch geringere Geschwindigkeiten gefunden (Tab. 10). Bei diesen beiden Alkoxyaminen wird, bei deren Charakterisierung mittels GPC, freies TEMPO **1** gefunden. Dieses kann durch unvollständige Reinigung oder durch Zersetzung des Alkoxyamins enthalten sein und verursacht die Induktionsperiode zu Beginn der Polymerisation, da zunächst alle Radikale durch TEMPO reversibel terminiert werden. Die relativ niedrige Polymerisationsgeschwindigkeit könnte durch die inhibierende Wirkung stabiler Radikale (evtl. der gebildeten Starterfragmentradikale), die Kombinationsreaktionen eingehen können und somit die Radikalkonzentration senken, verursacht werden.

Tabelle 10: Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten der Styrolpolymerisationen in Abhängigkeit der verschiedenen Konzentrationen von 43, 44 und 45; 125 °C

| Alkoxyamin | Konzentration [mol/l] | V_{Brutto} [%/h] |
|---------------------|--------------------------|------------------------------|
| Ind-TEMPO <u>43</u> | 10 | 8,9 |
| Ind-TEMPO <u>43</u> | 20 | 6,5 |
| THN-TEMPO <u>44</u> | 10 | 9,9 |
| THN-TEMPO <u>44</u> | 20 | 6,8 |
| DEN-TEMPO <u>45</u> | 10 | 9,4 |
| DEN-TEMPO <u>45</u> | 20 | 9,8 |

Die Polydispersitäten liegen zwischen 1,15 und 1,42, womit ein kontrollierter Polymerisationsablauf bewiesen wäre. Dabei liegen die mit höherer Alkoxyaminkonzentration erwartungsgemäß niedriger. Die Molmassenentwicklung zeigt ein lineares Verhalten und stimmt für Ind-TEMPO gut mit den theoretisch berechneten Molmassen überein. Für die Berechnung der Masse des einzusetzenden Alkoxyamins wurde die Molmasse des bifunktionellen Moleküls verwendet. Wie in Kap. 4.1.3 gefunden, enthält Ind-TEMPO als Hauptprodukt bifunktionelles Alkoxyamin. Somit ist der Einwaagefehler nicht so gravierend und die Alkoxyaminkonzentration ist annähernd die angestrebte.

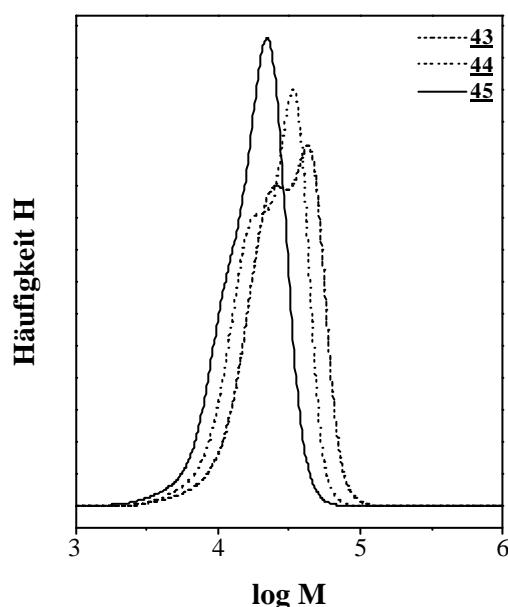


Abb. 89: Molmassenverteilungen aus den Styrolpolymerisationen mit 20 mM Ind-TEMPO 43, THN-TEMPO 44 und DEN-TEMPO 45 bei 125 °C (KM 362, 367, 377)

DEN-TEMPO besteht hauptsächlich aus bifunktionellem Alkoxyamin, dessen Masse auch zur Berechnung verwendet wurde. Für 20 mM 45 stimmen die Molmassen gut

mit den theoretischen überein. Für 10 mM hingegen werden kleinere Molmassen erhalten. THN-TEMPO enthält bi- und trifunktionelles Alkoxyamin in ähnlichen Anteilen. Da zur Berechnung der Masse die Molmasse des trifunktionellen Moleküls verwendet wurde, wurde in der Polymerisation eine zu hohe Konzentration eingesetzt. Somit werden kleinere Molmassen erhalten als die theoretisch berechneten. Die Molmassenverteilungen aus diesen Polymerisationen sind, wie für Alkoxyamingemische erwartet, bimodal (Abb. 89). Für DEN-TEMPO **45** wird eine Kurve erhalten in der lediglich eine Schulter zu erkennen ist. Dies spricht für einen hohen funktionellen Reinheitsgrad, der auch schon bei der Charakterisierung von **45** gefunden wurde.

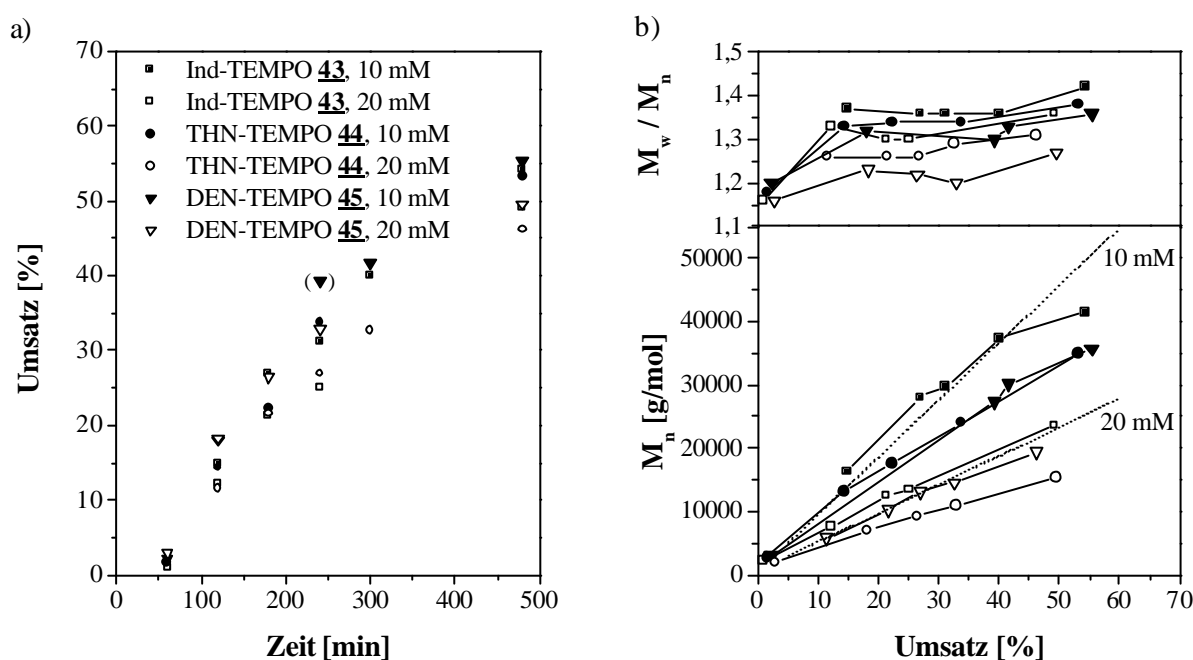


Abb. 90: Styrolpolymerisationen mit 10 bzw. 20 mM mono- und biaromatischen Alkoxyaminen **43**, **44**, und **45** bei 125 °C (KM 361, 362, 366, 367, 376, 377), a) Umsatz-Zeit-Verhalten, b) Entwicklung der Molmassen und Polydispersitäten in Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentration, Legende s. a)

Aus der MALDI-ToF-Untersuchung der Polymere mit Ind-TEMPO werden vier Serien erhalten. Die Signale A, B und C können mit großer Wahrscheinlichkeit zugeordnet werden (Tab. 11). Hervorzuheben ist Signal C dessen bestimmte Masse mit der Struktur aus Starterfragment von **43** (Rest2), 2 TEMPO-Gruppen und einem Diels-Alder-terminierten Polystyrolfragment übereinstimmt. Dies spricht dafür, dass trifunktionelles Alkoxyamin vorhanden war, jedoch durch Radikale von thermisch gestartetem Polystyrol teilweise irreversibel terminiert wurde.

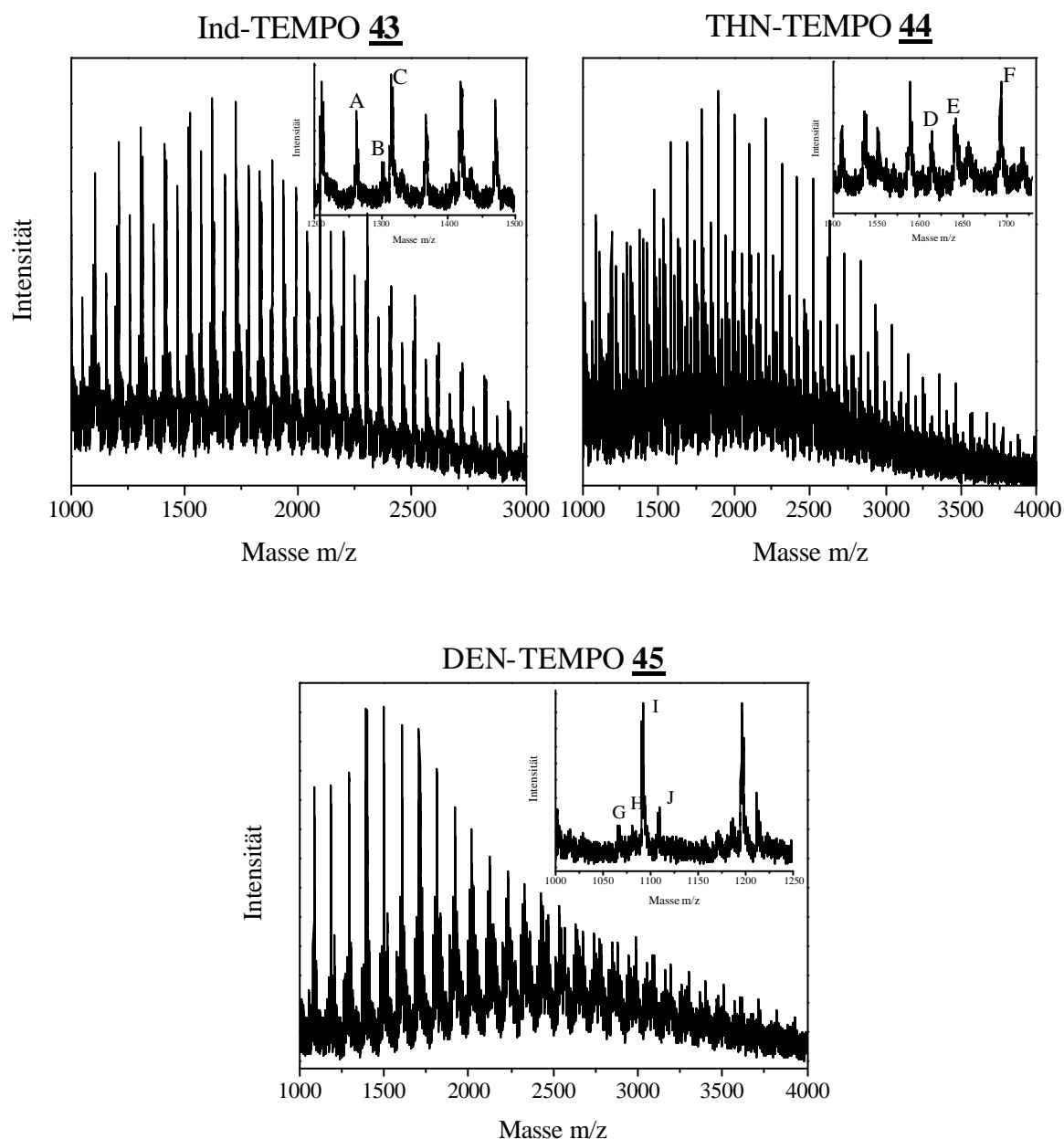
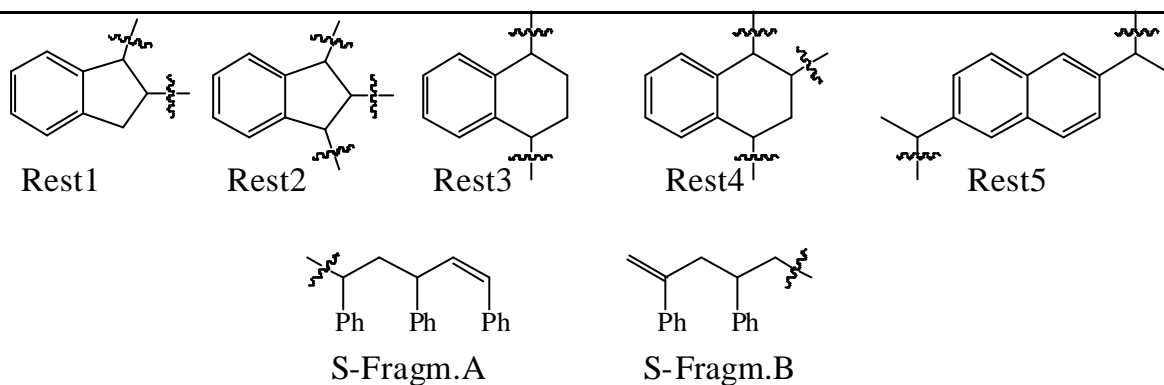


Abb. 91: MALDI-ToF-Spektren der Polymere aus den Polymerisationen mit Ind-TEMPO (KM 362.1) und THN-TEMPO (KM 366.1) und DEN-TEMPO (KM 376.1) [10 mmol/L] bei 125 °C, mögliche Strukturelemente

Die Untersuchung von PS mit THN-TEMPO **44** liefert ein Spektrum mit 4 Serien von denen sich drei zuordnen lassen. Es werden neben dem Signal für thermisch gestartetes TEMPO-terminiertes Polystyrol (Peak D) auch Signale für Polymere mit den Fragmenten Rest3 (Peak E) und Rest4 (Peak F) erhalten.

Dieses Ergebnis läßt darauf schließen, dass eine Mischung aus bi- und trifunktionalisiertem Alkoxyamin **44** eingesetzt wurde.

Auch von PS mit DEN-TEMPO wird ein gut aufgelöstes Spektrum erhalten. Es werden 4 Serien erhalten, die den Spezies G-J zugeordnet werden können. Danach werden lediglich Signale für das Starterfragment Rest5 und thermisch gestartetes PS erhalten. Es wurde somit bifunktionelles Alkoxyamin eingesetzt, welches jedoch durch Kombination mit thermisch gestartetem PS terminiert wurde. Desweiteren werden Signale erhalten, denen rechnerisch Fragmente zugeordnet werden können, die unter MALDI-Bedingungen entstehen.

Tabelle 11: Berechnung der theoretischen durchschnittlichen Massen möglicher Polymerstrukturen und Zuordnung zu den experimentell ermittelten Peaks, S = Styrol, DA = Diels-Alder-Produkt, S-Fragm. = Styrolfragmente, entstanden unter MALDI-Bedingungen, n = Styroleinheiten

| Peak | exp. m/z | theor. m/z | mögliche Struktur | n |
|------|----------|------------|--|--------|
| A | 1263,89 | 1264,89 | (Rest2/S/2TEMPO/DA)H ⁺ | 6 |
| B | 1302,95 | 1303,93 | (DA/S/TEMPO)H ⁺ | 9 |
| C | 1315,94 | 1315,94 | (Rest1/TEMPO/S/DA)H ⁺ | 8 |
| D | 1615,25 | 1616,38 | (DA/S/TEMPO)H ⁺ | 12 |
| E | 1642,25 | 1642,42 | (Rest3/S/TEMPO/DA)H ⁺ | 11 |
| F | 1694,37 | 1695,52 | (Rest4/S/2TEMPO/DA)H ⁺ | 10 |
| G | 1067,72 | 1068,7 | (Rest5/S/TEMPO/DA)H ⁺ oder (Rest5/S/TEMPO/S-Fragm.B)H ⁺ | 5 6 |
| H | 1083,16 | 1082,72 | (Rest5/S/TEMPO/S-Fragm.A)H ⁺ | 6 |
| I | 1093,17* | 1094,72* | (DA/S/TEMPO)H ⁺ oder (S-Fragm.B/S/TEMPO)H ⁺ | 7 8 |
| J | 1109,16* | 1108,73* | (S-Fragm.A/S/TEMPO)H ⁺ | 8 |

* = Masse des häufigsten Isotops

Die MALDI-ToF-Spektrometrie kann somit auch bei diesen Alkoxyaminen zur Charakterisierung herangezogen werden und liefert Beweise für Alkoxyamingemische (bei **43** und **44**) bzw. annähernd funktionelle Reinheit (bei **45**).

Zusammenfassend kann zu allen in den Kapiteln 4.4.1 bis 4.4.4 durchgeführten Polymerisationsversuchen von Styrol mit allen eingesetzten Alkoxyaminen festgestellt werden, dass bis auf **42** alle eine kontrollierte radikalische Polymerisation ermöglichen. Es gibt dabei jedoch erhebliche Unterschiede zwischen den unterschiedlichen N-Oxylen. TIPNO und besonders BIPNO beschleunigen die Polymerisation zu Beginn über das Verhalten bei thermischer Selbstinitiierung hinaus. Durch ihre schnellere Dissoziation ist die Radikalkonzentration und damit die Geschwindigkeit höher. Je höher die eingesetzte Alkoxyaminkonzentration ist, desto höher ist die anfängliche Bruttogeschwindigkeit. Danach gleicht sie sich der Geschwindigkeit der Polymerisation mit TEMPO an. Dabei zeigen beide Nitroxide **2** und **30** ein besseres Verhalten hinsichtlich der Kontrolle der Polymerisation (kleinere Polydispersitäten).

Unterschiedliche Starterfragmente in den Alkoxyaminen haben einen Einfluß auf die Polydispersitäten und die Molmassenentwicklung. Meist weichen die Polydispersitäten für die Alkoxyamine auf Styrolbasis nach oben ab. Dies kann durch unumgesetzte Doppelbindungen erklärt werden, die eine leichte Vernetzung des Polymers verursachen könnten. Auffallend ist weiterhin das teilweise auftretende Abweichen der experimentell gefundenen Molmassen von den berechneten. Hier könnten thermisch zusätzlich initiierte Radikale die Ursache sein. Aber auch ein Abweichen der Alkoxyaminkonzentration aufgrund von noch enthaltenen niederfunktionalisierten Alkoxyaminmolekülen spricht dafür. Die bei den multifunktionellen Alkoxyaminen auftretenden Bimodalitäten in den Molmassenverteilungen beweisen, zusammen mit den durchgeführten MALDI-ToF-Untersuchungen, dass Alkoxyamingemische aus Spezies unterschiedlicher Funktionalität eingesetzt wurden.

4.5 N-Oxyl kontrollierte Homo- und Copolymerisation von Acrylaten

Neben Styrol stellen Acrylate eine interessante Gruppe von Monomeren dar. Besonders in der Copolymerisation mit Styrol werden sie bevorzugt eingesetzt, da sie den Vorteil von reaktiven Funktionalitäten und speziellen physikalischen Eigenschaften ihrer Homopolymere (Löslichkeit, Elastizität, Glasstemperatur, Haltbarkeit) in sich vereinen. Während Copolymerisationen von Acrylaten und Styrol mit TEMPO nur bis ca. 50 mol% Acrylatanteil noch kontrolliert ablaufen, lassen TIPNO und BIPNO auch Homopolymerisationen zu.

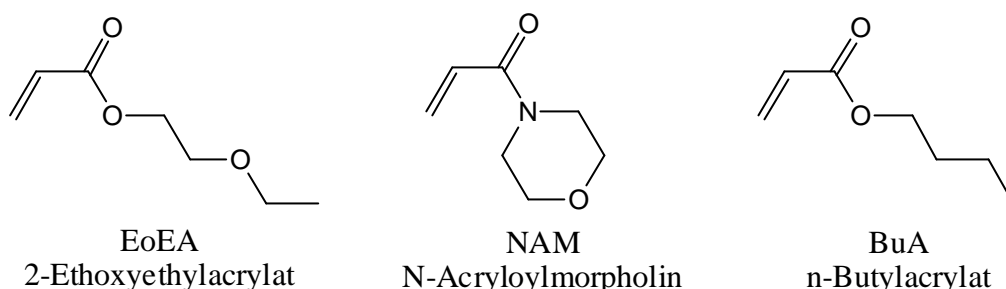


Abb. 92: In der Homo- und Copolymerisation eingesetzte Acrylsäureesterderivate

In dieser Arbeit werden die Homopolymerisationen von n-Butylacrylat (BuA), 2-Ethoxyethylacrylat (EoEA) und N-Acryloylmorpholin (NAM) (Abb. 92) mit den bifunktionellen Alkoxyaminen von TIPNO und BIPNO und die Copolymerisationen von Styrol und den zuletzt genannten Acrylaten mit uni-EB-TIPNO und uni-EB-BIPNO untersucht.

4.5.1 Homopolymerisationen von NAM, EoEA und BuA mit bifunktionellen Alkoxyaminen

Um das Reaktionsverhalten der Acrylate NAM und EoEA einschätzen zu können, wurden, in Anlehnung an Benoit et al.,¹⁵⁷ Versuche mit unterschiedlichen Alkoxyaminkonzentrationen der Alkoxyamine bi-DEB-TIPNO **38** und bi-BVPE-BIPNO **41** durchgeführt. Diese Alkoxyamine wurden ausgesucht, da sie, wie in Kap. 4.1.3 gezeigt, fast funktionell rein vorliegen und die Möglichkeit besteht, in zwei Polymerisationsschritten ABA-Triblockcopolymere zu erhalten. Die erforderliche zusätzliche N-Oxyl-Menge wurde dabei nicht variiert, sondern bei 10 mol% belassen. Sie ist notwendig, weil Acrylate eine extrem hohe Wachstumsgeschwindigkeit ($k_p = 11000 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 120°C , im Vergleich: k_p (Styrol) = $1800 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ¹⁵⁷) besitzen. Andernfalls erfolgt zu Beginn der Polymerisation ein unkontrolliertes Kettenwachstum, da noch kein ausreichend großer Nitroxidüberschuß vorhanden ist, um die Polymerradikale schnell genug abzufangen.^{128,157} Nach Hawker et al.¹⁵⁷ stellen 5 mol% Nitroxid, bezogen auf die Alkoxyaminkonzentration, das Optimum dar. Für bifunktionelle Alkoxyamine wurden von Robin et al.¹²⁸ 10 mol% SG1, also 5 % pro Funktionalität hinzugegeben. Da damit gute Ergebnisse erzielt wurden, wurde diese Menge übernommen. Abb. 93 stellt den Umsatz und die Polydispersitäten gegen die Konzentrationen aufgetragen dar. Je höher die eingesetzte Konzentration, desto besser sollte die Kontrolle sein. Für bi-BVPE-BIPNO ist dies gut nachzuvollziehen. Die Polydispersität sinkt beispielsweise bei PEOEA von 4,5 für 5,6 mmol/l auf 1,34 für 90 mmol/l Alkoxyamin. Schon für 10 bis 20 mmol/l ist sie jedoch erkennbar kleiner,

so dass keine weitere gravierende Verbesserung hinsichtlich der Kontrolle erzielt werden kann. Bei NAM ist die anfänglich hohe Polydispersität nicht zu erkennen.

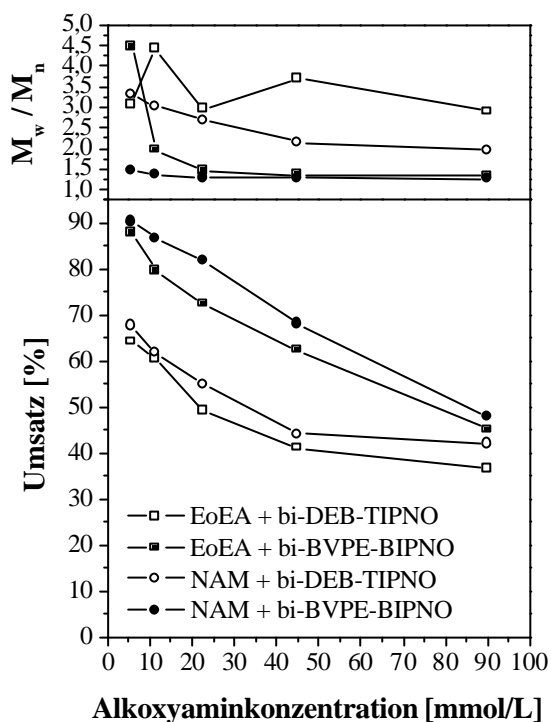


Abb. 93: Umsatz und Polydispersität in Abhängigkeit von den eingesetzten Alkoxyaminkonzentrationen für die Acrylatpolymerisationen von NAM und EoEA bei 125 °C mit 10 mol-% zusätzlichem Nitroxid, Reaktionszeit 5 h (KM 506, 508, 520, 522)

Für bi-DEB-TIPNO **38** liegen die Polydispersitäten zwischen 2,91 und 4,44 für EoEA und zwischen 1,97 und 3,33 für NAM und damit weit außerhalb des kontrollierten Bereichs von $PD < 1,5$. Während für die Styrolpolymerisation mit **38** gute Ergebnisse erhalten wurden (Abb. 94 b), konnten die folgenden Acrylat-Homopolymerisationen keine zufrieden stellenden Ergebnisse liefern. Der Umsatz ist mit höherer Alkoxyaminkonzentration geringer, da die Reaktion durch die reversible Terminierung der Radikale retardiert wird. Für bi-BVPE-BIPNO liegt er höher als für bi-DEB-TIPNO. Aufgrund dieser Erkenntnisse wurden die Homopolymerisationen mit 12,4 mmol/l Alkoxyamin und 10 mol% Nitroxid durchgeführt.

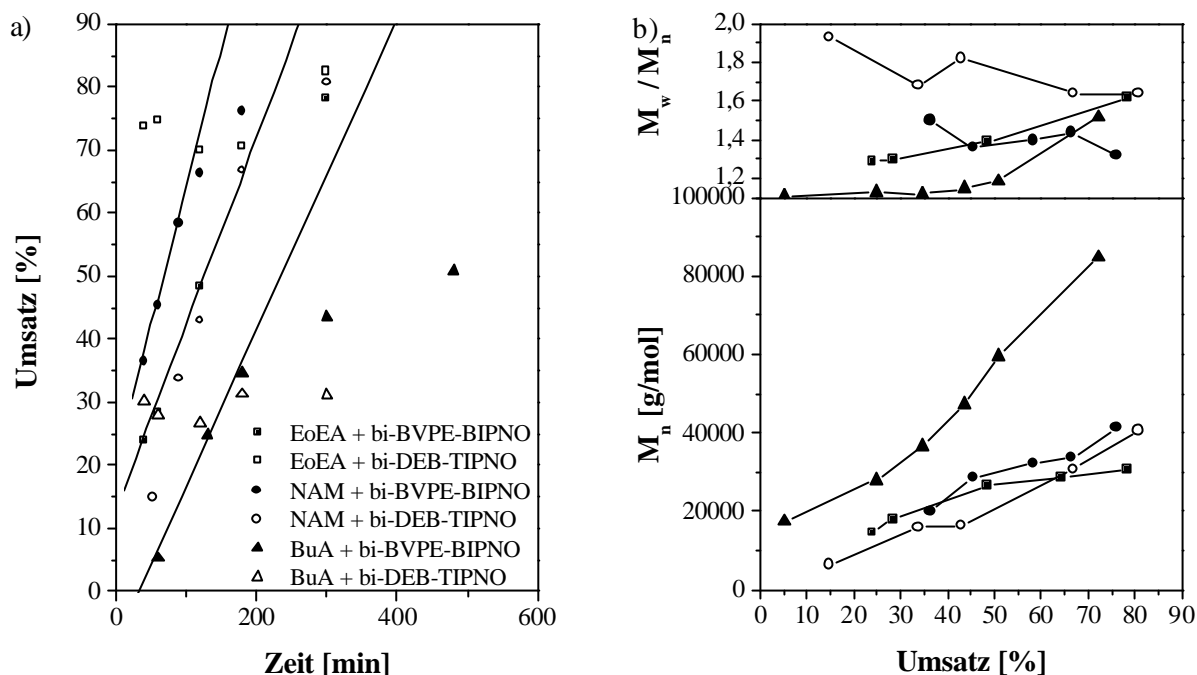


Abb. 94: Homopolymerisation von EoEA, NAM und BuA mit je 12,4 mM bi-DEB-TIPNO und bi-DEB-BIPNO und 10 mol% zusätzliches Nitroxid (KM 502, 504, 516, 518, 557), 125 °C, a) Umsatz-Zeit-Kurven, b) Entwicklung der Molmassen und der Polydispersitäten mit dem Umsatz, Legende s. a)

Abb. 94 a) gibt die Umsatz-Zeit-Kurven der Polymerisationen aller drei Acrylate mit den beiden bifunktionellen Alkoxyaminen wieder. Für alle drei Acrylate werden mit bi-BVPE-BIPNO eine gute Korrelation und ein stetiger Anstieg des Umsatzes mit der Zeit erreicht. Für TIPNO ist dies nur mit NAM zu erkennen. Sogar mit dem sonst gut polymerisierbaren BuA ist gleich zu Beginn ein Umsatz von ca. 30 % erreicht, welcher dann stagniert. Gleiches gilt für EoEA mit ca. 70-75 %. Eine direkte Ursache konnte hier nicht gefunden werden. Trotz der Zugabe von freiem Nitroxid waren die Polymerisationen schon nach kurzer Zeit sehr weit vorangeschritten. Es wird angenommen, dass die problematische Einwaage der sehr winzigen Menge des flüssigen Nitroxids (1,37 mg) dies verursacht haben könnte. Teilweise konnte sogar eine Art „Verdampfen“ des Nitroxids beobachtet werden. Wenn dadurch weniger überschüssiges N-Oxyl während der Polymerisation zur Verfügung steht, wäre die hohe Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit nicht regelbar. Bothe et al.^{129,153} hat in unserem Arbeitskreis BuA-Polymerisationen mit bi-DEB-TIPNO bei 123 °C erfolgreich durchgeführt (PD \approx 1,2), konnte jedoch ebenfalls keine stetige Kurvenentwicklung finden und hat höchstens zwei bis drei Werte aufnehmen können.

In Abb. 94 b) sind die Molmassenentwicklung und die Polydispersitäten über den Umsatz aufgetragen. Die Polydispersitäten liegen für BIPNO niedriger als für TIPNO. Dabei ist besonders die BuA-Polymerisation mit BIPNO hervorzuheben, bei der anfänglich Polydispersitäten um 1,1-1,2 erreicht wurden. Für NAM und EoEA liegen sie etwas höher, die Polymerisationen können aber immer noch als kontrolliert angesehen werden. Für die NAM-Polymerisation mit TIPNO sind Werte zwischen 1,64 und 1,93 zu finden. Die Molmassen steigen für alle vier Polymerisationen linear mit dem Umsatz an. Dies spricht für einen kontrollierten Reaktionsablauf. Dabei variieren sie zu der theoretisch berechneten Molmasse (nicht dargestellt), was durch die zuvor beschriebenen Probleme beim Ausfällen (Löslichkeit kurzer Ketten, zu geringe Umsatzbestimmung) und Entstehen toter, kürzerer Ketten durch Disproportionierung verursacht wird. Der Zahlenmittelwert M_n wird damit stark beeinflusst, auch wenn der Massenanteil eher gering ist. Auch bei Bothe et al. trat dieses Problem auf, was dort zu viel höheren Umsätzen als berechnet führte, was ihn veranlasste, das Polymer teilweise durch Verdampfen des Monomers aus der Reaktionslösung zu gewinnen. Dadurch konnte zwar eine gute Übereinstimmung gefunden werden, jedoch mussten Abstriche bei den Polydispersitäten gemacht werden, die dadurch leicht erhöht waren. Das Abweichen der Molmassen von PBuA wird vermutlich dadurch verursacht, dass für diese Messungen andere GPC-Säulen verwendet wurden. Die Auswertung aller Messungen erfolgte mit Polystyrolstandards.

Zu den Homopolymerisationen von BuA, EoEA und NAM mit den bifunktionellen Alkoxyaminen kann **zusammenfassend** festgestellt werden, dass eine kontrollierte Homopolymerisation aller Acrylate mit bi-BVPE-BIPNO möglich ist. Mit bi-DEB-TIPNO konnten nur für die NAM-Homopolymerisation gute Ergebnisse erzielt werden. Hier macht die hohe Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit von BuA und EoEA Schwierigkeiten, die eine Kontrolle mit TIPNO erschwert. Im Gegensatz zu TEMPO ist allerdings die Möglichkeit der Homopolymerisation an sich schon ein großer Fortschritt. Die Abbruchsreaktionen der Acrylate mit N-Oxylen zu Hydroxylaminen können weitestgehend umgangen werden. Dies zeigt sich auch in der in Kap. 4.5.3 beschriebenen Möglichkeit, die hier hergestellten Polymere als Makroinitiatoren einzusetzen.

4.5.2 Copolymerisation von Styrol mit 2-Ethoxyethylacrylat und N-Acryloylmorpholin mit unifunktionellen Alkoxyaminen

Mit den unifunktionellen Alkoxyaminen uni-EB-TIPNO **37** und uni-EB-BIPNO **40** wurden des weiteren Copolymerisationen von Styrol mit den Acrylaten EoEA und NAM durchgeführt. Dabei ist es besonders interessant, Monomere, deren Polymere ganz unterschiedliche Eigenschaften besitzen, miteinander reagieren zu lassen. Neben Styrol wurden die Comonomere NAM und EoEA aufgrund ihrer sehr verschiedenen Glas Temperaturen und der guten kontrollierten Polymerisierbarkeit, die sich schon bei Appelt et al.⁷⁹ zeigte, ausgesucht. Während Polystyrol eine Glas Temperatur von 98 °C besitzt, werden für PEOEA – 49 °C und für PNAM 148 °C angegeben.⁶

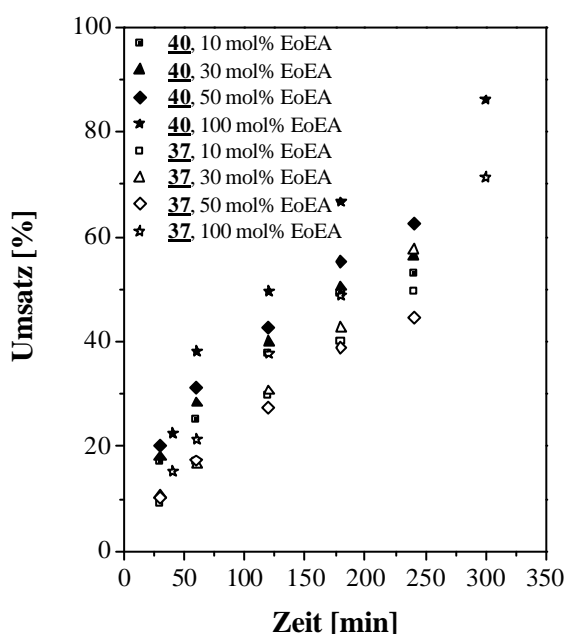


Abb. 95: Umsatz-Zeit-Kurven für die Copolymerisation von Styrol und EoEA und die Homopolymerisationen von EoEA mit den Alkoxyaminen uni-EB-BIPNO **40** und uni-EB-TIPNO **37** (5 mM), bei 125 °C (KM 433, 435, 437, 451, 453, 455a, 501, 503)

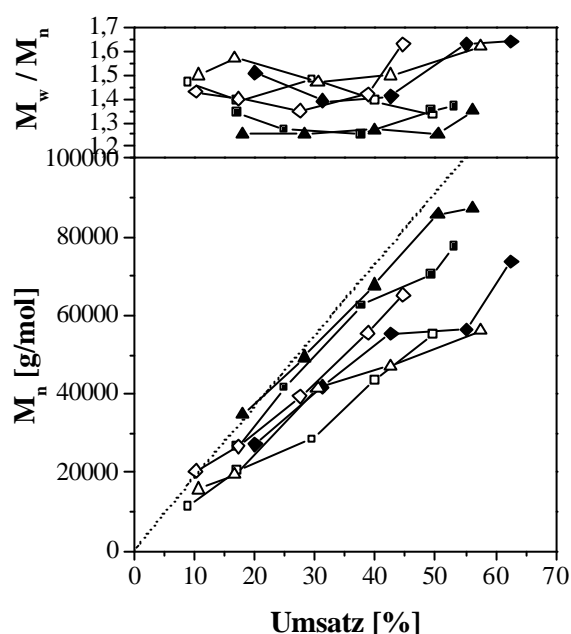


Abb. 96: Entwicklung der Molmassen und Polydispersitäten bei den Reaktionen nach Abb. 95, Legende s. dort, gepunktete Linie: M_n (theor.) für 5 mM Alkoxyamin, bei 125 °C

Während die Homopolymere der Acrylate aus Kap. 4.5.1 in einer weiteren Polymerisation zu Blockcopolymeren umgesetzt werden sollen, steht hier allein die Untersuchung der Copolymerisation im Vordergrund.

EoEA zeigt in der N-Oxyl kontrollierten Copolymerisation mit Styrol und dem jeweiligen N-Oxyl ein lineares Umsatz-Zeit-Verhalten (Abb. 95). Mit BIPNO wird ein höherer Umsatz erreicht, als mit TIPNO. Ansonsten ist kein Unterschied zwischen den einzelnen Polymerisationen mit verschiedenen Monomeranteilen erkennbar. Die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit ist für alle ca. 10,5-11,5 %/h. Für die Homopolymerisationen wird am Anfang bis ca. 40 min. ein etwas steilerer Umsatzanstieg gefunden, was darauf hindeutet, dass zu Beginn noch nicht so viel Alkoxyamin dissoziiert vorlag, so dass in diesem Zeitraum aufgrund der hohen Geschwindigkeitskonstante k_p ein unkontrolliertes Wachstum stattgefunden hat. Auch nach diesem Zeitraum wird eine etwas höhere Polymerisationsgeschwindigkeit von 13 – 14 %/h gefunden. Die Polydispersitäten und Molmassen sind in Abb. 96 dargestellt und geben das allgemeine Verhalten einer kontrollierten Polymerisation wieder. Mit BIPNO werden etwas kleinere Polydispersitäten erhalten als mit TIPNO, was für eine bessere Kontrolle spricht. In beiden Fällen werden für die Polymerisation mit 90 mol% EoEA tendenziell die höchsten Polydispersitäten beobachtet. Die Molmassen streuen relativ stark. Während mit **40** für die Polymerisationen mit 10 und 50 mol% Acrylatanteil relativ gleiche Molmassen erhalten werden, liegt sie für 90 mol% um ca. 10000 g/mol niedriger. Für die Polymerisation von EoEA mit **37** mit 90 mol% EoEA liegen die Molmassen über denen mit 10 und 50 mol%. Die Molmassen liegen jeweils unterhalb der theoretisch berechneten Molmassen für 5 mM Alkoxyamin, was auf einen Anteil toter, kürzerer Ketten durch Disproportionierung zurückzuführen sein kann.

Das Copolymerisationsdiagramm (Abb. 97) wurde unter Verwendung der Sauerstoffgehalte bei möglichst niedrigen Umsätzen für die Polymere mit uni-EB-BIPNO und uni-EB-TIPNO erstellt. Es sind leichte Schwankungen erkennbar, die aber nicht wesentlich sind. Nach Kelen-Tüdös werden r -Werte von $r_{\text{EoEA}} = 0,41 \pm 0,12$ und $r_s = 0,71 \pm 0,14$ bei einem Korrelationskoeffizienten von $R = 0,9909$ für die Polymere mit BIPNO erhalten. Für die Polymerisationen mit TIPNO werden r -Werte von $r_{\text{EoEA}} = 0,35 \pm 0,17$ und $r_s = 0,52 \pm 0,22$ bei einem Korrelationskoeffizienten von $R = 0,9681$ erhalten.

Im Vergleich zu diesen Werten ist zusätzlich der Verlauf von Appelt et al.⁷⁹ aus unserem Arbeitskreis eingezeichnet. Hier wurden für die Copolymerisationen mit TEMPO-terminierten PS-Makroinitiatoren r -Werte von $r_{\text{EoEA}} = 0,54 \pm 0,33$ und $r_s = 0,56 \pm 0,29$ und einem Korrelationskoeffizienten von $R = 0,8868$ erhalten. Die von ihm erhaltenen experimentellen Werte streuen sehr stark, was zeigt, dass das Nitroxid OH-TEMPO für die Acrylat-Styrol-Copolymerisation weniger geeignet ist gegenüber TIPNO und BIPNO. Aus diesem Grund war eine kontrollierte Polymerisation mit OH-

TEMPO nur bis zu einem EoEA-Anteil von 50 mol% möglich. Mit TIPNO und BIPNO konnten hier auch mit 90 mol% gute Ergebnisse erzielt werden und mit bi-BVPE-BIPNO gelang auch die EoEA-Homopolymerisation (Kap. 4.5.1). Ein Vergleich der r -Werte der Copolymerisationen mit den drei N-Oxylen zeigt, dass die Wahl des Nitroxids keinen Einfluß auf die Copolymerzusammensetzung hat.

Bei der Untersuchung mit der DSC wurde jeweils ein Glasübergang (Abb. 98) erhalten. Es handelt sich demnach um homogene Proben statistisch aufgebaute Copolymere.

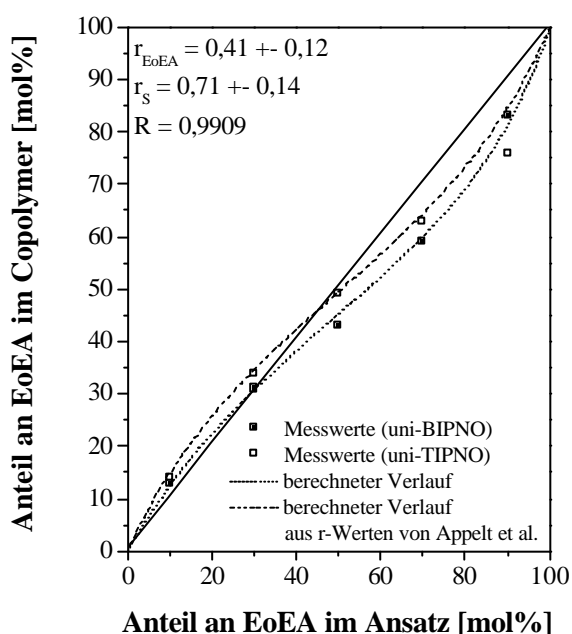


Abb. 97: Copolymerisationsdiagramm für die SFRP von S und EoEA, Daten siehe Anhang (KM 451-455 und 433-437)

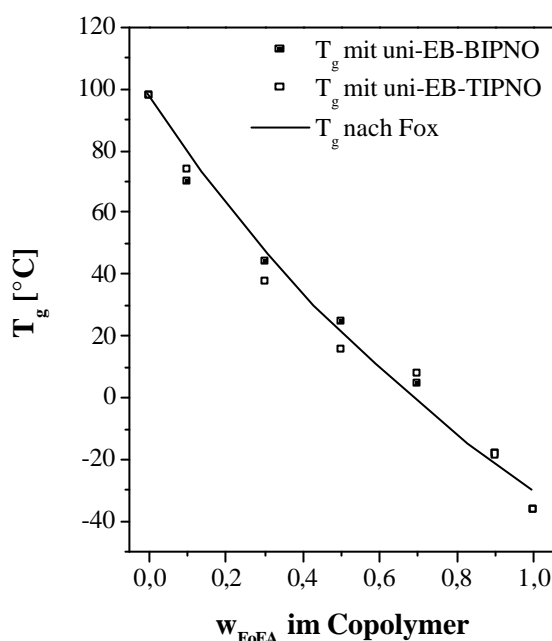


Abb. 98: Glastemperaturen der S/EoEA-Copolymere in Abhängigkeit von der Copolymerzusammensetzung (KM 451-455 und 433-437)

Die Messwerte stimmen mit den aus der Fox-Gleichung¹⁵⁵ berechneten Werten überein. Die Berechnung erfolgte auf Grundlage der Glastemperaturen der Homopolymere (PS: $T_g = 98\text{ °C}$, PEOEA $T_g = -30\text{ °C}$ (KM 502))

Mit N-Acryloylmorpholin (NAM) kann die Glastemperatur des Copolymers im Vergleich zu Styrol angehoben werden, wodurch eine Erhöhung der Wärmeformbeständigkeit erreicht wird. Die Umsatz-Zeit-Kurven der Copolymerisation von Styrol mit NAM sind in Abb. 99 dargestellt. Auch hier liegen die Umsätze der BIPNO-kontrollierten Polymerisation über denen von TIPNO.

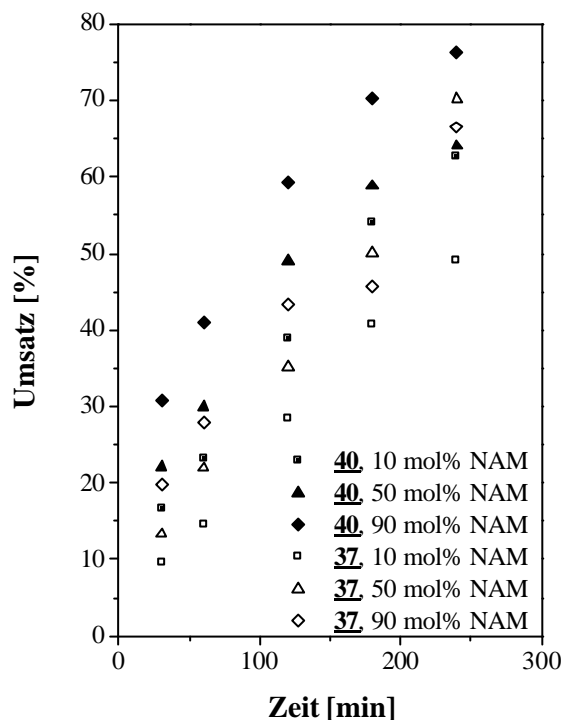


Abb. 99: Umsatz-Zeit-Verhalten der Copolymerisation von S und NAM bei 125 °C mit je 5 mM Alkoxyamin, (KM 456, 458, 460 und 438, 440, 442)

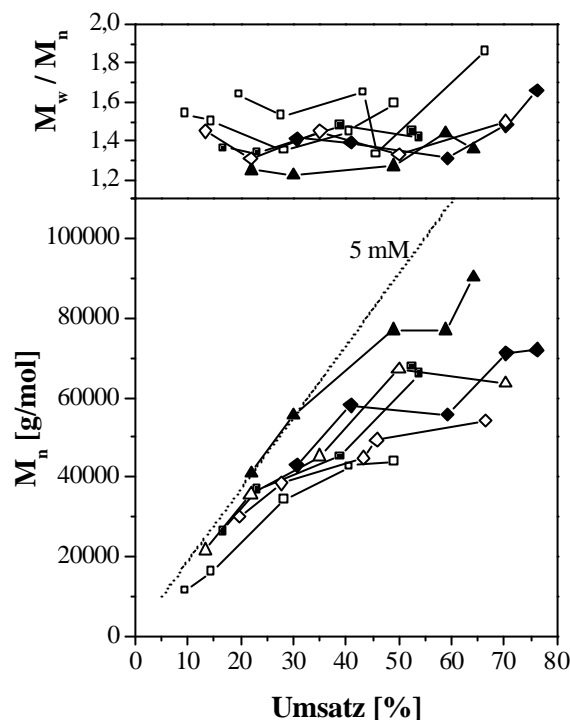


Abb. 100: Entwicklung der Molmassen und Polydispersitäten der Copolymerisationen von S und NAM bei 125 °C, Legende s. Abb. 99

Außerdem kann hier eine gewisse Abhängigkeit von der Acrylatmenge festgestellt werden. Je höher der Acrylatanteil, desto höher ist der Umsatz zu einer bestimmten Zeit innerhalb der Reihe des jeweiligen N-Oxyls. Dies wird durch die hohe Polymerisationsgeschwindigkeit der Acrylate verursacht. Für BIPNO kann zusätzlich eine Zunahme der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit von 13,6 %/h bei 10:90 mol% auf 16 %/h bei 90:10 mol% beobachtet werden.

Appelt et al.⁷⁹ fand für die SFRP mit einem OH-TEMPO-Makroinitiator einen signifikanten Anstieg der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit von ca. 10 %/h auf 25 %/h für einen NAM-Anteil von 90 mol%, was mit einem unkontrollierten Polymerisationsverlauf erklärt wurde. Dies kann für TIPNO und BIPNO nicht gefunden werden. Die Kontrolle wird auch bei hohem Acrylatanteil ermöglicht. Appelt erreichte dabei einen Umsatz von 40-50 % nach 240 min, während hier mit BIPNO Umsätze von bis zu 76 % erreicht werden. Wie in Kapitel 4.4 schon für Styrol gezeigt, wird auch bei der Acrylatcopolymerisation mit BIPNO und TIPNO eine höhere Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit bei gleichzeitig besserer Kontrolle erreicht. Die Polydispersitäten liegen bis auf wenige Ausnahmen zwischen 1,2 und 1,5. Dabei sind

die für die Polymerisationen mit BIPNO in einem schmaleren Bereich zu finden. Bei höherem Umsatz steigen die Polydispersitäten aufgrund von vermehrten Abbruchsreaktionen durch Disproportionierung an. Die experimentellen Molmassen weichen von den theoretisch berechneten nach unten ab. Auch hier können zusätzlich initiierte Ketten als Grund angesehen werden, wodurch sich die Molmassen verkleinern. Ansonsten ist allgemein ein linearer Anstieg der Molmassen mit dem Umsatz zu erkennen.

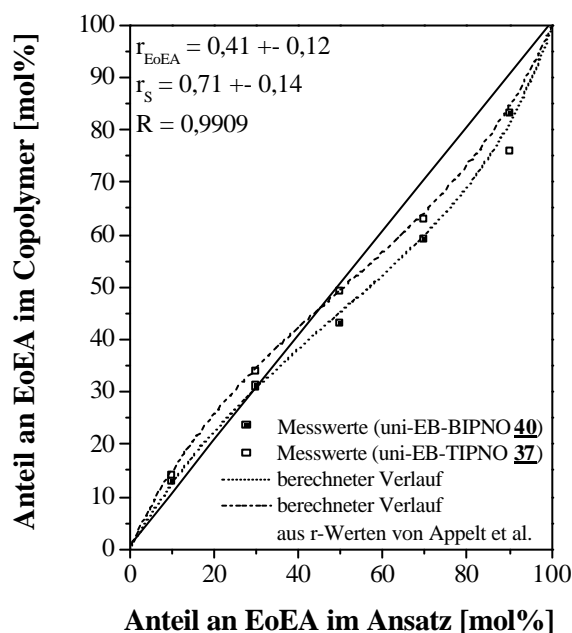


Abb. 101: Copolymerisationsdiagramm für die SFRP von NAM und S; Versuche: KM 438-442 und 456-460

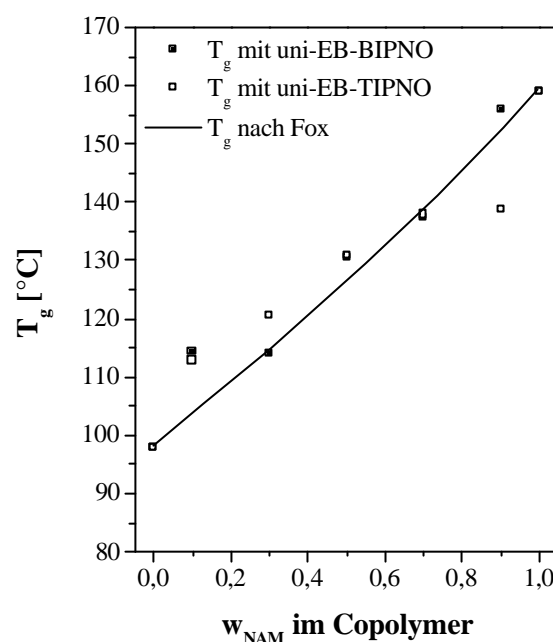


Abb. 102: Glasübergangstemperaturen der S/NAM-Copolymere in Abhängigkeit von der Copolymerzusammensetzung; T_g (PS) = 98 °C, T_g (PNAM) = 166,5 °C (KM 516)

Aus der Auswertung der Sauerstoffanteile, die aus der Elementaranalyse der Copolymerproben bei niedrigem Umsatz erhalten wurden, wurde das Copolymerisationsdiagramm erstellt (Abb. 101). Die Berechnung der Copolymerisationsparameter erfolgt nach Kelen-Tüdös. Die erhaltenen r -Werte der Copolymere mit BIPNO betragen $r_{\text{NAM}} = 1,09 \pm 0,28$ und $r_{\text{S}} = 0,82 \pm 0,24$ bei einem Korrelationskoeffizienten von $R = 0,9875$. Mit TIPNO werden r -Werte von $r_{\text{NAM}} = 1,42 \pm 0,37$ und $r_{\text{S}} = 0,87 \pm 0,28$ bei einem Korrelationskoeffizienten von $R = 0,9861$ erhalten. In unserem Arbeitskreis fand Appelt et al.⁷⁹ r -Werte für Styrol $r_{\text{S}} = 0,59 \pm 0,18$ und für NAM $r_{\text{NAM}} = 0,52 \pm 0,44$. Diese Berechnung erfolgte jedoch unter

Schwierigkeiten bei der Auswertung der Elementaranalysendaten, wodurch nur Werte bis 60 mol% NAM berücksichtigt werden konnten, die teilweise noch große Schwankungen beinhalteten und Mehrfachbestimmungen mit Mittelwertbildung erforderten. Dies konnte hier nicht beobachtet werden. Während bei Appelt et al. mit OH-TEMPO nur bis zu einem maximalen NAM-Anteil von 50 mol% ein kontrollierter Verlauf zu beobachten war, werden hier auch mit 90 mol% gute Ergebnisse erzielt. Während die in dieser Arbeit gefundenen Ergebnisse für die S/NAM-Copolymerisation das Bild einer statistisch ablaufenden Copolymerisation mit $r_S > 1$ und $r_{NAM} > 1$ widerspiegeln, wird mit den Daten von Appelt et al. eine alternierende Copolymerisation ermittelt, bei der das fremde Monomer bevorzugt eingebaut wird. Es wird vermutet, dass die starke Streuung der experimentellen Daten von Appelt et al. dieses abweichende Verhalten verursacht. Die Versuchdaten allein lassen keinen konkreten Verlauf erkennen.

Die experimentell ermittelten Glastemperaturen stimmen mit einer Genauigkeit von ca. ± 10 K mit den Werten aus der Fox-Gleichung überein. Der Einsatz von NAM ($T_g(\text{PNAM}) = 166,5$ °C) in der Copolymerisation hat einen eindeutigen Anstieg der Glas temperatur zur Folge.

4.5.3 Blockcopolymerisation von Styrol mit Acrylatmakroinitiatoren

Ein zusätzlicher interessanter Aspekt der SFRP ist die Möglichkeit, die erhaltenen Polymere in einer weiteren Polymerisation als Makroinitiatoren mit einem anderen Monomer umzusetzen und so Blockcopolymere mit definierter Struktur und besonderen Eigenschaften zu erhalten. Ein kontrolliertes Weiterwachsen der Produkte bestätigt dabei den lebenden Charakter. Bei Einsatz von unifunktionellen Alkoxyaminen erhält man Diblockcopolymere und bei beidseitig terminierten bifunktionellen Alkoxyaminen ABA-Triblockcopolymere in zwei Schritten. Trifunktionelle Alkoxyamine werden in zwei Polymerisationsschritten zu Polymeren mit einer Art Sternstruktur, bei der das eine Monomer innen, das andere außen positioniert ist.

Bereits Hawker et al.¹⁵⁷ untersuchten die Blockcopolymerisation von Styrol und mit uni-EB-TIPNO hergestelltem PBuA zu Poly(butylacrylat-*block*-styrol) (Diblockcopolymeren); Triblockcopolymere des Typs Poly(styrol-*block*-butylacrylat-*block*-styrol) wurden von Robin et al.^{128,165} mit Einsatz eines bi- bzw. trifunktionellen SG1-basierenden Alkoxyamins synthetisiert.

Für die folgenden Polymerisationen wurden das Homopolymer PEOEA verwendet. PNAM ließ sich nicht in Styrol lösen, so dass von einer Blockcopolymerisation abgesehen wurde.

Die Molmassenentwicklungen der Styrolpolymerisationen mit uni- und bifunktionellen PEOEA Makroinitiatoren mit BIPNO sind in Abb. 103 a) dargestellt. Die Molmassen steigen linear mit dem Umsatz an. Die Anstiege sind für beide Polymerisationen etwa gleich, die Parallelverschiebung der Auftragungen begründet sich in der unterschiedlichen Anfangsmolmasse der Makroinitiatoren. Die Polydispersitäten liegen zwischen 1,43 und 1,53 für uni-EB-BIPNO und 1,54 und 1,9 für bi-DEB-BIPNO. Die hohe Polydispersität ist jedoch nicht auf den Verlust der Kontrolle zurückzuführen, sondern auf die Ausbildung einer geringen Bimodalität, die aufgrund von toten Ketten, die nicht weiterwachsen, verursacht wird. Die Blockcopolymerisationen mit TIPNO-terminierten Makroinitiatoren ergeben keine zufriedenstellenden Ergebnisse einer kontrollierten Polymerisation (KM 463, 476). Die Molmassenentwicklung spiegelt das Bild eines unkontrollierten Ablaufes wider.

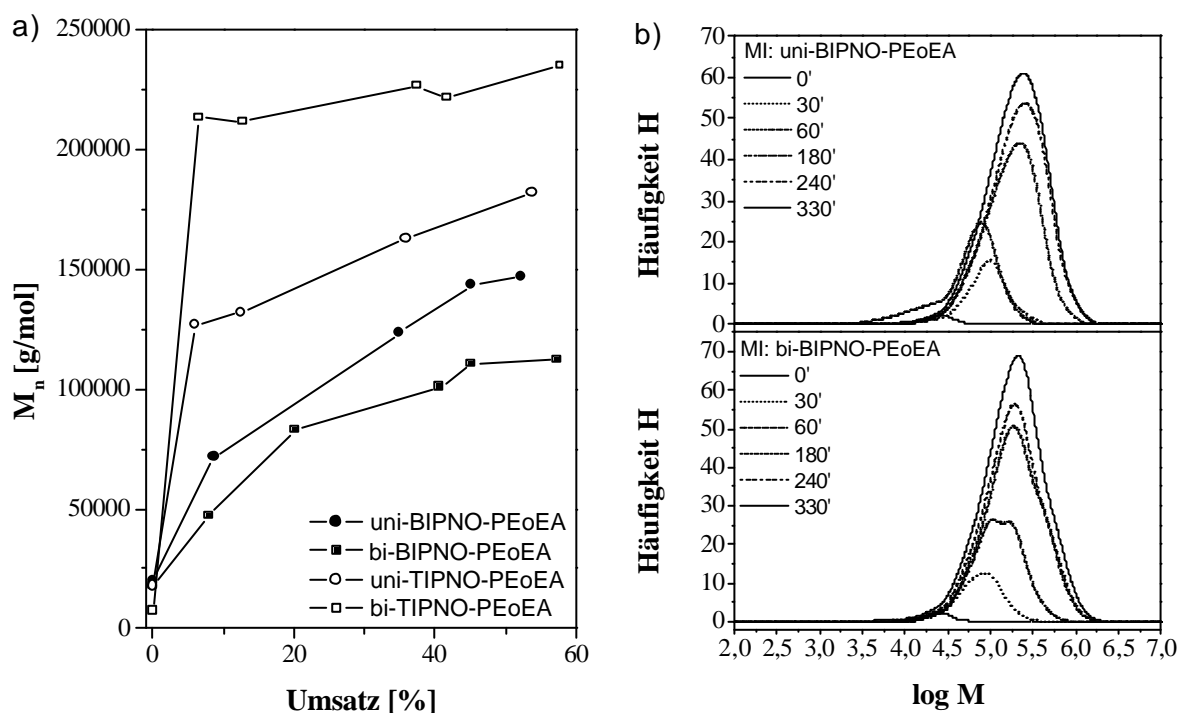


Abb. 103: a) Molmassenentwicklung der Blockcopolymerisationen von 0,002 M BIPNO-PEoEA und TIPNO-PEoEA mit Styrol, 125 °C, KM 397, 410, 463, 476; b) Umsatzskalierte Molmassenverteilungen der Polymerisationen aus a)

Eine besondere Eigenschaft von Blockcopolymeren stellt ihr Phasenverhalten dar. Das Auftreten von zwei Glasübergangstemperaturen (T_g) ist ein Hinweis für eine

Mikrophasenseparation. Im Hinblick auf thermoplastische Elastomere sind hier vor allem die Mikrophasen-separierten Triblockcopolymere mit weichem Innenblock und höherschmelzenden äußeren Blöcken zu nennen, die von besonderem Interesse in der Industrie sind, da sie eine hohe Schlagzähigkeit besitzen. Als Beispiel ist in diesem Zusammenhang Styrolux® und Styroflex® zu nennen. Die mit BIPNO terminierten Blöcke weisen einen viel höheren PEOEA-Gehalt auf als die mit TIPNO entstandenen Polymere. Dies kann auf den anfänglich unkontrollierten hohen Zuwachs des Polystyrols zurückgeführt werden.

In Tabelle 12 sind die Daten der untersuchten Blockcopolymere aufgeführt. Es ist bei allen vier Proben eine Aufspaltung der T_g in die für die jeweiligen Homopolymere zu erwartenden Werte zu erkennen. Die SFRP mit den betrachteten Alkoxyaminen stellt demnach eine gute Möglichkeit für die Synthese von Block- und Triblockcopolymeren dar.

Tabelle 12: Charakterisierung von Di- und Triblockcopolymeren aus den Polymerisationen von PEOEA mit Styrol, Glasktemperatur aus DSC (10 K / min), GPC-Auswertung mit PS-Standard, EoEA-Anteil aus Sauerstoffanteil bestimmt

| Versuch | Makroinitiator | Edukt | | Produkt | | T_{g1} | T_{g2} | Anteil EoEA im Triblockcopolymer |
|---------|----------------|------------------|------|------------------|------|----------|----------|-------------------------------------|
| KM | KM | M_n [g/mol] | PD | M_n [g/mol] | PD | [°C] | [°C] | |
| 397.1 | 501.2 | 19700 | 1,29 | 65300 | 1,43 | -35 | 106 | 22,5 |
| 410.1 | 502.2 | 17900 | 1,30 | 47100 | 1,54 | -33 | 98 | 26,6 |
| 463.2 | 503.3 | 17800 | 2,12 | 132100 | 2,09 | -35 | 111 | 13,6 |
| 476.1 | 504.2 | 9100 | 5,63 | 237400 | 1,60 | -34 | 110 | 5,3 |

Neben den Acrylathomopolymeren mit TIPNO bzw. BIPNO wurden auch Poly(S-*block*-BuA-*co*-S)-Copolymere mit verschiedenen TEMPO-Alkoxyaminen hergestellt und diese in einer weiteren Blockcopolymerisation mit Styrol eingesetzt.

Abb. 104 zeigt die Ergebnisse der Blockcopolymerisation von Styrol mit einem S-*co*-BuA-Copolymer mit ca. 43 mol% BuA, das mit bi-DVB-TEMPO hergestellt wurde.

Die Bruttogeschwindigkeit liegt für alle 5 Acrylatanteile bei 11,6 %/h und damit im Bereich der thermischen Styrolpolymerisation. Die Polydispersitäten steigen im Lauf der Polymerisation an, was auf Abbruchprodukte zurückzuführen ist. Eine Überlagerung großer und kleiner Molmassenverteilungen verursacht den Anstieg. Die Molmassen steigen mit dem Umsatz linear an. Dies spricht trotz der schlechten Polydispersitäten, die auch aus der Überlagerung resultieren können, für eine Kontrolle der Blockcopolymerisation.

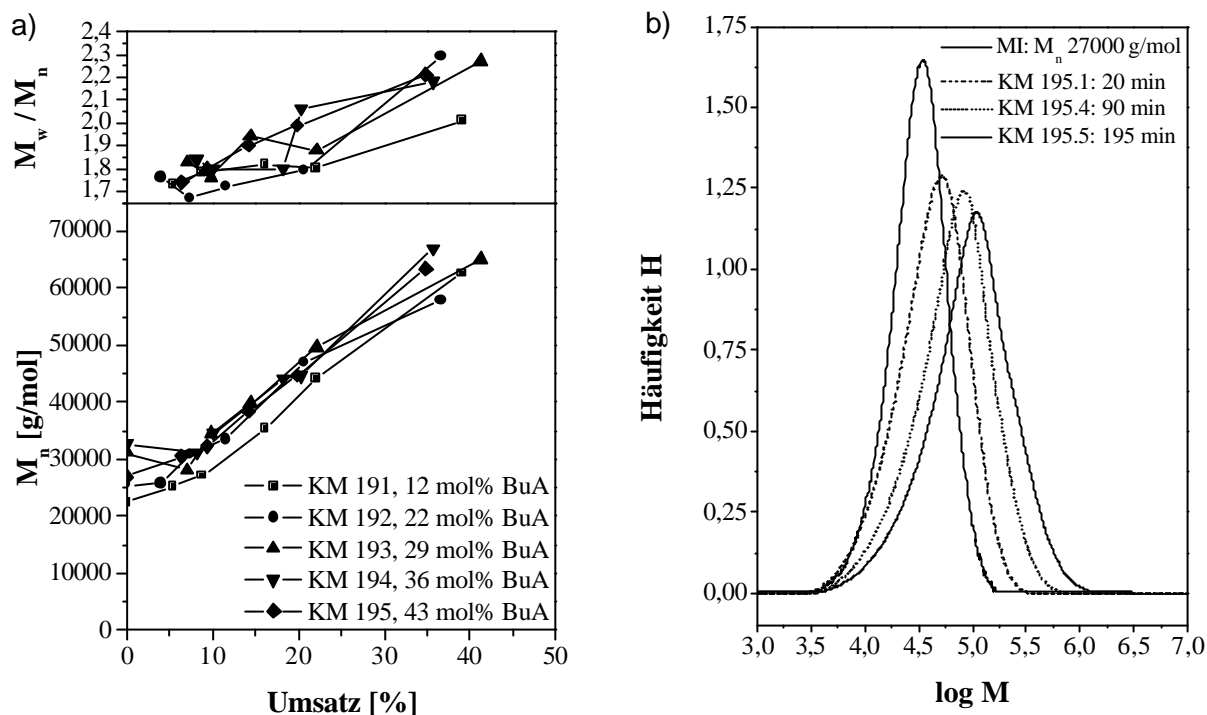


Abb. 104: Blockcopolymerisation von Styrol mit einem Poly(S-co-BuA)-Makroinitiator, der mit bi-DVB-TEMPO hergestellt wurde, 125 °C, 5 mM, a) Molmassenentwicklung und Polydispersitäten, Daten s. Anhang, b) Molmassenverteilungskurven der Blockcopolymerisation von Styrol mit einem Makroinitiator mit 43 mol% BuA (KM 190)

In Abb. 104 b) sind die Molmassenverteilungen dargestellt. Die Verschiebung der Kurven ohne Ausbildung einer Bimodalität kann als weiterer Beweis für den Einbau des Makroinitiators gesehen werden.

Zusammenfassend kann für die Blockcopolymerisationen mit bifunktionellen Makroinitiatoren festgestellt werden, dass das neue Nitroxid BIPNO die Blockcopolymerisation eines Acrylatmakroinitiators (PBuA und PEOEA) mit Styrol mit einer guten Kontrolle ermöglicht. Aufgrund einer Phasenseparation werden für beide Homopolymerblöcke die jeweiligen Glastemperaturen gefunden.

4.5.4 Blockcopolymerisation von MMA und BuMA mit PS- und PEOEA-Makroinitiatoren

Methacrylate wie Methylmethacrylat (MMA) und *n*-Butylmethacrylat (BuMA) sind für die N-Oxyl kontrollierte Polymerisation wie erwähnt (Kap. 2.3.1) nicht geeignet. Bothe et al.¹⁶⁸ konnte in unserem Arbeitskreis jedoch zeigen, dass der Einbau eines N-Oxyl-terminierten Makroinitiators auf dem Weg einer normalen radikalischen Polymerisation möglich ist. Ihm gelang der Einbau von bi-TIPNO-terminiertem PS und PBuA mit MMA. Müllen et al.⁸³ verlängerten einen PS-TEMPO-Makroinitiator mit MMA in Gegenwart von CSA. Sie erhielten eine bimodale Verteilung, in der sich unumgesetzter Makroinitiator zeigte, was mit dem Vorhandensein toter Ketten interpretiert wurde. In diesem Kapitel soll diese Idee auch auf bi-BIPNO-terminiertes PS und PEOEA übertragen werden. Neben MMA soll auch BuMA als mögliches Monomer untersucht werden (Versuchsdaten: siehe Anhang).

Ein eindeutiges Kriterium für den Einbau ist das Verschwinden der Molmassenverteilung des Makroinitiators, welches mit dem Wachsen der Molmassen einhergeht. Abb. 105 zeigt die Molmassenverteilungskurven für die Blockcopolymerisationen eines bi-BIPNO terminierten PS-Makroinitiators (KM 408) mit MMA bei 90 und 125 °C. Die Konzentrationen des Makroinitiators betragen 2,5 und 5 mM. Ebenfalls dargestellt ist die Molmassenverteilungskurve der MMA-Homopolymerisation bei 90 °C, bei der sehr hohe Molmassen (bei einem Umsatz von 4,1 %) erreicht werden. Eine Auswertung ist nur bedingt möglich, da die Molmassen außerhalb der Kalibrierung (mit PMMA-Standard) liegen.

Die Verteilungskurven der RI- und UV-Detektion unterscheiden sich minimal. Dies deutet darauf hin, dass der Makroinitiator in allen drei Fällen tatsächlich eingebaut wurde. Wäre eine MMA-Homopolymerisation erfolgt, so müssten sich die Verteilungskurven aus der UV- und RI-Detektion unterscheiden, da PMMA nur mit der RI-Detektion sichtbar wäre.

Die PS-behafteten Ketten werden durch UV-Detektion erkannt, wobei die Molmasse der gesamten Kette gemessen wird. Da der PS-Anteil (PS-Masse) während der Polymerisation unverändert bleibt, können die Verteilungskurven direkt zur Berechnung des umgesetzten Makroinitiators herangezogen werden. Dazu werden die auf gleiche Flächen normierten Verteilungen des Makroinitiators und des Blockcopolymers einander angepasst. Dabei wird der Faktor ermittelt, mit dem der linke Ast der Eduktkurve am besten an den entsprechenden Ast der Produktkurve angeglichen wird.

Der Unterschied im Einbau der Ketten liegt nicht so sehr in der Konzentration des Makroinitiators (vgl. KM 538.5 und 541.5) als vielmehr in der Temperatur. Im Gegensatz zu 90 °C wird bei 125 °C ein sehr viel höherer Umsatz des Makroinitiators gefunden.

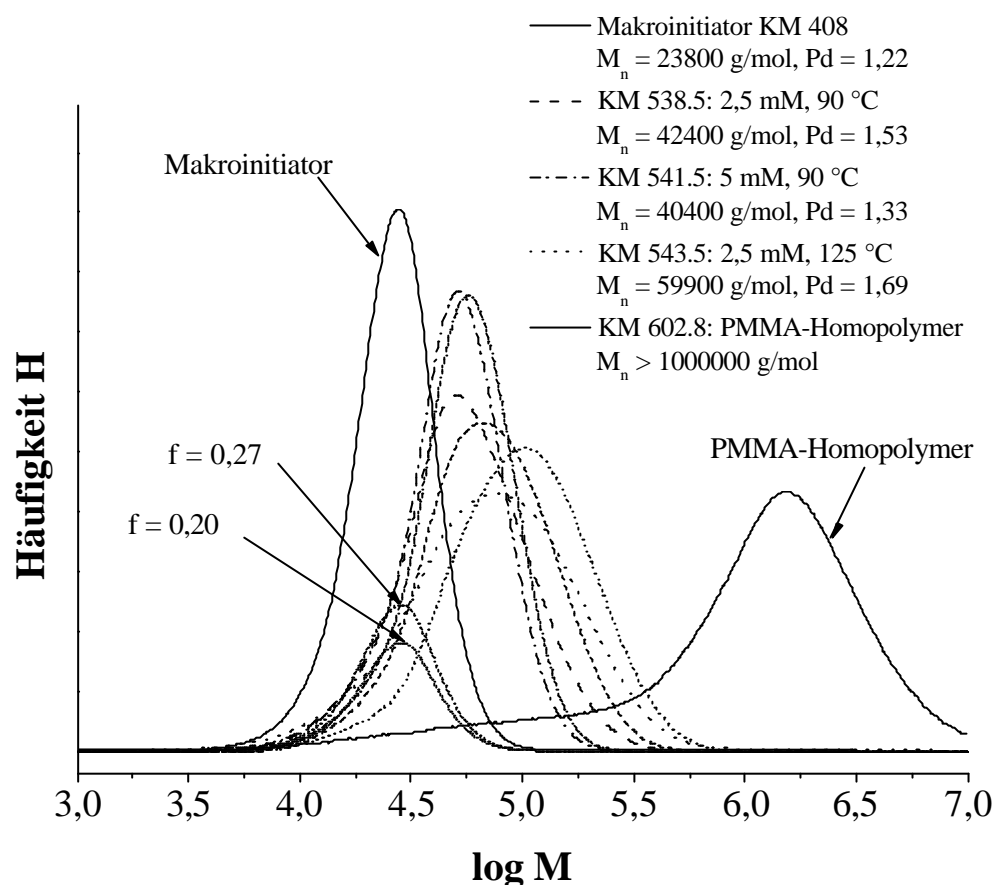


Abb. 105: Gegenüberstellung der Molmassenverteilungskurven mit der UV- und RI-Detektion der freien radikalischen Blockcopolymerisation von MMA mit bi-BIPNO-terminiertem PS-Makroinitiator (KM 408); breite Linien: UV-Detektion, dünne Linien: RI-Detektion; dazu im Vergleich die Verteilungskurve aus der MMA-Homopolymerisation bei 90 °C KM 602.8 (RI-Detektion); alle Ergebnisse nach 240 min Polymerisationszeit

Um experimentell zu überprüfen, wie viel Makroinitiator unumgesetzt zurückgeblieben ist, wurde eine Extraktion mit Cyclohexan durchgeführt. Das Blockcopolymer von KM 543.5 wurde 8 h im Soxhlet-Extraktor extrahiert. Anschließend wurde das zurückgebliebene Blockcopolymer mittels GPC untersucht. Der eingeeengte und getrocknete Extrakt (PS-Makroinitiator) war zu wenig (3 mg), um ihn untersuchen zu können. Dies spricht entweder für einen fast quantitativen Einbau des Makroinitiators oder der PS-Makroinitiator ist im Blockcopolymer so

eingeschlossen, dass er nicht extrahiert werden konnte. Nach Abb. 105 müßten 20 % des eingesetzten Makroinitiators unumgesetzt vorliegen, was einer Masse von 18 mg entspricht. In Abb. 106 sind die Molmassen des Blockcopolymers (KM 543.5) vor und nach der Extraktion jeweils mit RI- und UV-Detektion dargestellt. Wäre reines PMMA-Homopolymer entstanden (Blindversuch KM 602.8), würden diese Ketten mit UV-Detektion nicht erkannt werden und die Verteilungen müssten sich unterscheiden. Da dies nicht der Fall ist, kann auch aus diesen Ergebnissen geschlossen werden, dass kein zusätzliches PMMA-Homopolymer entstanden ist. Die Verteilungen nach der Extraktion haben sich ein wenig verengt. Die Polydispersität ist von 1,94 auf 1,7 gesunken, was damit zu erklären ist, dass kurze Ketten bei der wiederholten Fällung nicht mit ausgefällt wurden.

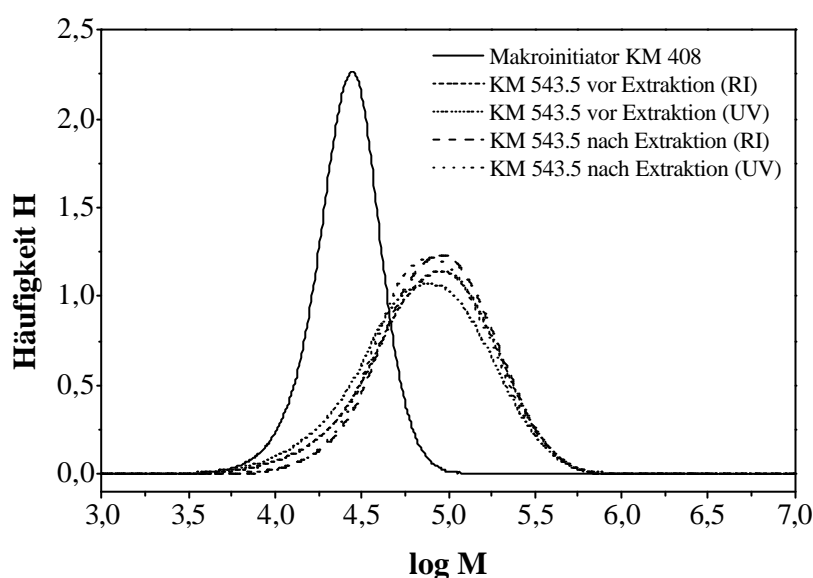


Abb. 106: Molmassenverteilung des PS-Makroinitiators (KM 408) und des Blockcopolymers Poly(MMA-*b*-S-*b*-MMA) KM 543.5 vor und nach der Extraktion mit RI- und UV-Detektion

Die Blockcopolymerisation eines bi-BIPNO-terminierten PEOEA-Makroinitiators (KM 502.4) mit MMA liefert ähnliche Ergebnisse. Auch hier ist ein Wachstum aus den GPC-Kurven interpretierbar (KM 535).

Ein Vergleich der mit bi-BVPE-BIPNO **43** erhaltenen Molmassenverteilungskurve mit der von S. Flakus¹⁶⁹ mit uni-EB-BIPNO **40** erhaltenen ist in Abb. 107 gezeigt. Im Unterschied zu einem bi-BIPNO-terminierten PS-Makroinitiator wurde das unifunktionelle Analogon unter gleichen Bedingungen sehr viel langsamer eingebaut. Außerdem ist eine leichte Bimodalität in der Molmassenverteilung (RI-Detektion) des Blockcopolymers erkennbar. Dies könnte, wie schon von Müllen et al.⁸³ vermutet,

durch tote PS-Ketten hervorgerufen werden, die nicht in der Lage sind, mit MMA zu reagieren. Diese erscheinen in der UV-Detektion an gleicher Stelle, wie der Makroinitiator. Dabei ist die UV-Kurve etwas verbreitert, was dafür spricht, dass doch ein Teil der PS-Ketten MMA angelagert hat. Bei Einsatz eines bifunktionellen Makroinitiators ist die Wahrscheinlichkeit von toten Ketten nicht so groß, da sie gleich zwei Möglichkeiten zur Blockcopolymerisation beinhalten. So führt eine irreversible Terminierung eines Kettenendes zu unifunktionellen Polymeren, die immer noch weiterwachsen können.

Neben MMA wurde auch BuMA zur Blockcopolymerisation eingesetzt. Auch hier zeigt sich mit PS und PEOEA, die mit bi-BVPE-BIPNO hergestellt wurden, ein Weiterwachsen der Ketten. Abbildung 108 zeigt die Molmassenverteilungen der Makroinitiatoren bi-BIPNO-PEoEA und bi-BIPNO-PS und deren Blockcopolymeren mit PBuMA (KM 545.4 und 549.5). Die Detektion der PEOEA-Blockcopolymeren in der GPC erwies sich aufgrund der hohen Polarität des Acrylats allgemein als schwierig. Bei der Blockcopolymerisation von bi-BIPNO-PEoEA mit BuMA kann nur die RI-Detektion zur Auswertung herangezogen werden.

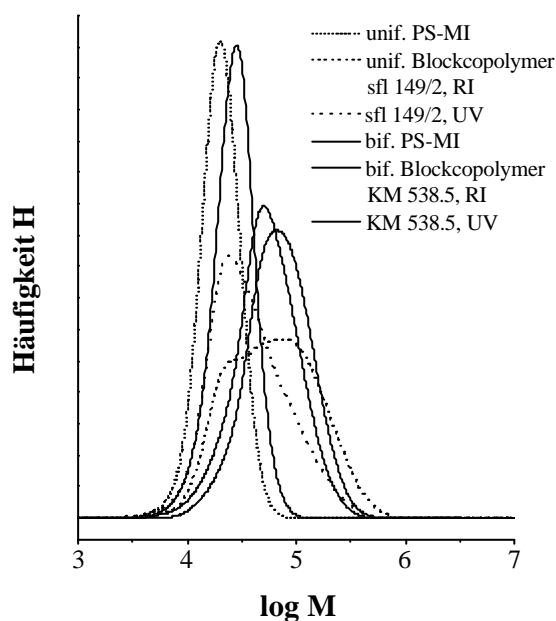


Abb. 107: Blockcopolymerisation 0,0025 mM eines uni- und eines bi-BIPNO-PS-Makroinitiators mit MMA bei 90 °C, (RI- und UV-Detektion)

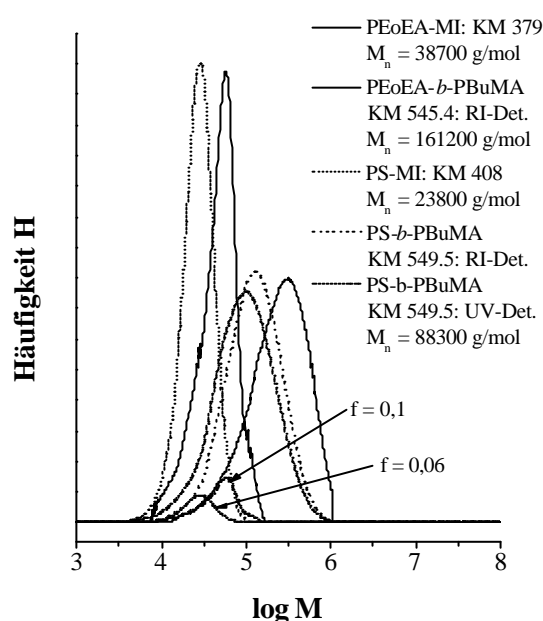


Abb. 108: Blockcopolymerisation von 0,0025 mM bi-BIPNO-PEoEA und bi-BIPNO-PS mit BuMA bei 125 °C (RI- und UV-Detektion)

Es wird ein Molmassenanstieg von $M_n = 38700$ g/mol auf $M_n = 161200$ g/mol gefunden. Aus der Anpassung der Kurve des Makroinitiators an die des Blockcopolymers kann der Anteil des nichteingebauten Makroinitiators mit 10 % ermittelt werden. Die Verlagerung der Molmassenverteilungskurve hin zu größeren Molmassen lässt auf einen guten Einbau des Makroinitiators schließen. Der Einbau des PS-Makroinitiators kann mit der RI- und der UV-Detektion verfolgt werden, beide Kurven sind nur leicht unterschiedlich. Dies spricht für ein Wachstum des Makroinitiators ohne signifikante Bildung von BuMA-Homopolymer. Die Molmassen erhöhen sich von $M_n = 23800$ g/mol auf $M_n = 88300$ g/mol. Es wird ein Anteil von nicht eingebautem Makroinitiator von nur 6 % gefunden.

Die Glastemperaturen der Blockcopolymere konnten nur teilweise erhalten werden. Es werden bei den meisten aufgrund von Phasenseparation zwei Glastemperaturen der Homopolymere im Block gefunden (Daten: siehe Anhang). Bei einigen wird die Glas Temperatur des Makroinitiators (noch nicht umgesetzt) sowie eine Misch- T_g des Blockcopolymers gefunden.

Anhand der hier vorgestellten Versuche kann gezeigt werden, dass die Blockcopolymerisation eines Monomers, das sonst nicht für die SFRP geeignet ist, mit einem bifunktionell terminierten Makroinitiator mit BIPNO (und TIPNO) möglich ist. Es werden insofern zufriedenstellende Ergebnisse erreicht, als von niedrigen Polydispersitäten abgesehen werden kann. Die Polymerisation kann demnach zwar nicht als kontrolliert radikalisch angesehen werden, aber die Möglichkeit Methacrylate einbauen zu können, stellt durchaus einen Vorteil dar.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden unterschiedliche Aspekte zur N-Oxyl kontrollierten radikalischen Polymerisation untersucht. Dazu zählen die Synthese von Nitroxiden und Alkoxyaminen und deren Einsatz in der SFRP verschiedener Monomere.

Ausgehend von den bekannten Nitroxiden TEMPO und TIPNO und dem, in Anlehnung an die Synthese von TIPNO, neu synthetisierten Nitroxid BIPNO wurden eine Vielzahl von uni-, bi- und trifunktionellen Alkoxyaminen synthetisiert. Dabei wurden zwei verschiedene Synthesewege untersucht und hinsichtlich der Ausbeute optimiert.

Die erste Möglichkeit basierte auf der Reaktion von DBPOX mit unterschiedlichen Edukten mit Ethyl-, Cumyl- und Vinylgruppen. Die während der Reaktion gebildeten Radikale werden durch TEMPO oder TIPNO unter Ausbildung des Alkoxyamins abgefangen. Die Optimierung beinhaltete die Variation der Nitroxid- und Peroxalat-Menge und -Zugabeart, der Temperatur und des Reaktionsvolumens (Lösungsmittel). Es wurde gefunden, dass mit Einsatz von 2 Äq. des Nitroxids bezüglich der funktionellen Gruppen am Edukt, bei einer Temperatur von 35 °C und einem eher geringen Reaktionsvolumen, sowie der auf mehrere Portionen verteilten Zugabe von 1,05 Äq. DBPOX über eine längere Reaktionszeit die besten Ausbeuten erzielt werden.

Die zweite Methode der Alkoxyaminsynthese beruht auf der Mangan-Salen-katalysierten Reaktion von Styrol, BVPE und TVC mit BIPNO. Mit der hinsichtlich der verschiedenen Reaktionsparameter optimierten Durchführung wurden sehr gute Ausbeuten des uni- und bifunktionellen Alkoxyamins (81 und 90 %) erzielt. TVC scheint für diese Methode als ungeeignet, da so gut wie keine Ausbeute erreicht wurde.

Die Charakterisierung der Alkoxyamine erfolgte mit NMR, Elementaranalyse und GPC. Dabei stellte sich heraus, dass die GPC eine gute Methode darstellt, um die synthetisierten Alkoxyamine hinsichtlich ihrer Zusammensetzung zu analysieren.

Die Untersuchungen zeigen, dass nur die unifunktionellen Alkoxyamine in guter Reinheit (> 94 %) hergestellt werden konnten. Eine Ausnahme stellt hierbei das Alkoxyamin basierend auf Cumol dar. Hier findet eine Zersetzung unter Bildung von Cumol und TEMPO statt. Bei den bifunktionellen Alkoxyaminen wurden unterschiedliche Reinheiten erzielt. Am besten sind hierbei die Alkoxyamine auf Basis von DEB, BVPE und DEN, doch auch sie beinhalten unifunktionelle Spezies. Die gewünschten trifunktionellen Alkoxyamine konnten nur in geringer Reinheit

hinsichtlich ihrer Funktionalität bzw. gar nicht hergestellt werden. Sie bestehen zumeist aus einem Gemisch von uni-, bi- und trifunktionellen Spezies.

Zum einen erfolgt keine vollständige Umsetzung aller funktionellen Gruppen, zum anderen können die somit im Gemisch enthaltenen Spezies aufgrund ihrer sehr ähnlichen Polarität nicht säulenchromatographisch gereinigt werden.

Alle Alkoxyamine bis auf tri-TVC-BIPNO wurden erfolgreich in der kontrollierten radikalischen Polymerisation von Styrol eingesetzt. Die Polymerisation mit tri-TVC-BIPNO zeigt, dass nicht ausreichend bzw. kein Alkoxyamin eingesetzt wurde. In allen anderen Fällen wurde ein linearer Anstieg der Molmassen über dem Umsatz gefunden und Polydispersitäten unter 1,5 erhalten. Bei den Polymerisationen mit bi- bzw. trifunktionellen Alkoxyaminen konnten bei hohen Umsätzen Bimodalitäten der Molmassenverteilungen beobachtet werden, die durch die unterschiedlichen Zuwachsraten der in diesen Alkoxyaminen enthaltenen Spezies verursacht wird. Wie Simulationen gezeigt haben, nehmen Abbruchreaktionen, die ebenfalls Bimodalitäten zur Folge haben, in diesem Zusammenhang eine eher untergeordnete Rolle ein.

In allen Styrolpolymerisationen zeigt sich, dass die Alkoxyamine mit BIPNO und TIPNO schneller dissoziieren als diejenigen mit TEMPO. Der schnellere Zerfall und die daraus resultierende höhere Radikalkonzentration verursachen zu Beginn der Polymerisationen einen wesentlich schnelleren Umsatzzuwachs (höhere Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit).

Eine Methode zur Charakterisierung der Nitroxid-terminierten Polystyrole stellt die MALDI-ToF-Spektrometrie dar. Bei den Endgruppenanalysen der Polymere werden Strukturelemente gefunden, die zusätzlich belegen, dass die Polymerketten ausgehend von Spezies unterschiedlicher Funktionalität gebildet worden sind.

Mit den bifunktionellen Alkoxyaminen basierend auf BIPNO und TIPNO wurden Homopolymerisationen von EoEA, BuA und NAM durchgeführt. Mit BIPNO konnte ein kontrollierter Verlauf der Polymerisation bei allen drei Acrylaten realisiert werden, mit TIPNO gelang dies nur mit NAM. Die auf diese Weise hergestellten PEOEA-Polymere wurden als doppelseitige Makroinitiatoren in einer weiteren Polymerisation mit Styrol erfolgreich zu ABA-Triblockcopolymeren umgesetzt.

Für die Copolymerisationen von Styrol und EoEA mit uni-EB-TIPNO und uni-EB-BIPNO konnten gleichbleibende Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten von 10,5 bis 11,5 %/h für alle Acrylatanteile gefunden werden, während mit steigendem NAM-Gehalt ein Anstieg von 13,6 auf 16 %/h gefunden wird. Die lineare Molmassen-Umsatz-Entwicklung lässt auf einen kontrollierten Polymerisationsverlauf schließen. Für die S/EoEA-Copolymerisation wurden die r -Werte $r_{\text{EoEA}} = 0,41 \pm 0,12$ und $r_{\text{S}} =$

$0,71 \pm 0,14$ und für die S/NAM-Copolymerisation $r_{\text{NAM}} = 1,09 \pm 0,28$ und $r_{\text{S}} = 0,82 \pm 0,24$ bestimmt. Weiterhin wurden die Glastemperaturen in Abhängigkeit von der Polymerzusammensetzung untersucht. Ausgehend von Polystyrol ($T_g = 98\text{ °C}$) konnte mit steigendem NAM-Gehalt ein Anstieg der Glastemperaturen auf 159 °C und mit steigendem EoEA-Gehalt eine Absenkung auf -36 °C beobachtet werden.

In einer (unkontrollierten) radikalischen Blockcopolymerisation konnten des weiteren die bifunktionell mit BIPNO terminierten PS-Makroinitiatoren mit Methylmethacrylat umgesetzt werden. Die Ergebnisse einer Extraktion des Triblockcopolymers lassen auf einen fast vollständigen Umsatz des Makroinitiators schließen.

6 ANHANG

6.1 Versuchsdaten

Polymerisationen von Styrol (Kap. 4.4)

| Versuch | Nr | Zeit [min] | Umsatz [%] | M _n [g/mol] | M _w [g/mol] | PD | x _{A, P} [mol%] | T _g [°C] |
|--|----|---------------|---------------|---------------------------|---------------------------|------|-----------------------------|------------------------|
| 12 Styrol 125 °C 8 mM uni-EB-TEMPO | 1 | 15 | 3,8 | 8400 | 14200 | 1,69 | | |
| | 2 | 30 | 6,9 | 11700 | 17700 | 1,51 | | |
| | 3 | 60 | 14,5 | 21200 | 28500 | 1,34 | | |
| | 4 | 120 | 27,3 | 39400 | 47200 | 1,20 | | |
| | 5 | 180 | 37,6 | 48000 | 59000 | 1,23 | | |
| 16 Styrol 125 °C 8 mM bi-EB-TEMPO | 1 | 15 | 0,6 | 3400 | 4400 | 1,29 | | |
| | 2 | 30 | 3,2 | 6000 | 8900 | 1,48 | | |
| | 3 | 60 | 9,7 | 12600 | 18500 | 1,47 | | |
| | 4 | 120 | 22,1 | 29500 | 38600 | 1,31 | | |
| | 5 | 180 | 33,0 | 40200 | 52300 | 1,30 | | |
| 101a Styrol 115 °C 5 mM uni-EB-TEMPO | 1 | 95 | 9,5 | 23500 | 37100 | 1,58 | | |
| | 2 | 130 | 12,2 | 29600 | 43400 | 1,47 | | |
| | 3 | 180 | 17,6 | 40300 | 54700 | 1,36 | | |
| | 4 | 240 | 23,2 | 50000 | 64100 | 1,28 | | |
| | 5 | 300 | 27,0 | 53800 | 70500 | 1,31 | | |
| 102 Styrol 125 °C 5 mM uni-EB-TEMPO | 1 | 30 | 6,9 | 16800 | 27000 | 1,61 | | |
| | 2 | 60 | 14,0 | 28100 | 39900 | 1,42 | | |
| | 3 | 90 | 20,6 | 39200 | 52000 | 1,33 | | |
| | 4 | 120 | 26,2 | 48300 | 61700 | 1,28 | | |
| | 5 | 180 | 36,0 | 59100 | 75800 | 1,28 | | |
| 103a Styrol 135 °C 5 mM uni-EB-TEMPO | 1 | 30 | 13,1 | 29000 | 39500 | 1,36 | | |
| | 2 | 135 | 46,5 | 68500 | 95600 | 1,40 | | |
| | 3 | 165 | 52,3 | 70600 | 101400 | 1,44 | | |
| | 4 | 180 | 55,5 | 74500 | 104900 | 1,41 | | |
| | 5 | 240 | 58,3 | 74500 | 107100 | 1,44 | | |
| 104 Styrol 145 °C 5 mM uni-EB-TEMPO | 1 | 15 | 13,8 | 27900 | 35000 | 1,25 | | |
| | 2 | 30 | 25,2 | 42100 | 54500 | 1,29 | | |
| | 3 | 60 | 43,7 | 58700 | 77500 | 1,32 | | |
| | 4 | 90 | 54,9 | 66900 | 89700 | 1,34 | | |
| | 5 | 120 | 62,5 | 67400 | 94300 | 1,40 | | |
| 120 Styrol 115 °C 5 mM bi-DEB-TEMPO | 1 | 150 | 12,7 | 27800 | 41300 | 1,49 | | |
| | 2 | 165 | 14,5 | 34500 | 46200 | 1,34 | | |
| | 3 | 180 | 15,9 | 34000 | 47900 | 1,41 | | |
| | 4 | 240 | 20,9 | 42100 | 57500 | 1,37 | | |
| | 5 | 300 | 25,6 | 48400 | 66200 | 1,37 | | |
| 121 Styrol 125 °C 5 mM bi-DEB-TEMPO | 1 | 15 | 1,5 | 6200 | 9400 | 1,52 | | |
| | 2 | 30 | 4,1 | 10900 | 17000 | 1,56 | | |
| | 3 | 60 | 10,9 | 22000 | 32400 | 1,47 | | |
| | 4 | 120 | 23,8 | 44100 | 59500 | 1,35 | | |
| | 5 | 180 | 34,7 | 57800 | 77600 | 1,34 | | |
| 123 Styrol 145 °C 5 mM bi-DEB-TEMPO | 1 | 15 | 11,6 | 19700 | 27000 | 1,37 | | |
| | 2 | 30 | 25,2 | 40900 | 52300 | 1,28 | | |
| | 3 | 60 | 32,2 | 49600 | 71200 | 1,44 | | |
| | 4 | 90 | 53,8 | 62900 | 84600 | 1,34 | | |
| | 5 | 120 | 60,7 | 58200 | 85400 | 1,47 | | |

| Versuch | Nr | Zeit [min] | Umsatz [%] | M _n [g/mol] | M _w [g/mol] | PD | x _{A, P} [mol%] | T _g [°C] |
|---|----|---------------|---------------|---------------------------|---------------------------|------|-----------------------------|------------------------|
| 140 Styrol 125 °C 5 mM tri-TEB-TEMPO | 1 | 15 | 3,2 | 10700 | 17300 | 1,62 | | |
| | 2 | 30 | 7,2 | 15200 | 23900 | 1,57 | | |
| | 3 | 60 | 13,9 | 24400 | 35600 | 1,46 | | |
| | 4 | 120 | 25,8 | 40500 | 57100 | 1,41 | | |
| | 5 | 180 | 34,8 | 50900 | 72300 | 1,42 | | |
| 140a Styrol 125 °C 5 mM tri-EB-TEMPO | 1 | 60 | 10,2 | 16100 | 23800 | 1,48 | | |
| | 2 | 135 | 26,3 | 35700 | 50600 | 1,42 | | |
| | 3 | 195 | 36,6 | 45900 | 67500 | 1,47 | | |
| | 4 | 300 | 49,6 | 60400 | 82400 | 1,36 | | |
| | 5 | 420 | 52,4 | 63000 | 88300 | 1,40 | | |
| 141a Styrol 135 °C 5 mM tri-EB-TEMPO | 1 | 15 | 3,3 | 6100 | 8900 | 1,46 | | |
| | 2 | 30 | 10,5 | 15700 | 23000 | 1,46 | | |
| | 3 | 60 | 23,5 | 33400 | 47300 | 1,42 | | |
| | 4 | 120 | 39,6 | 47000 | 71700 | 1,53 | | |
| | 5 | 180 | 54,8 | 60000 | 90400 | 1,51 | | |
| 159 Styrol 125 °C 5 mM uni-S-TEMPO | 1 | 30 | 6,3 | 19000 | 32700 | 1,72 | | |
| | 2 | 60 | 13,1 | 28500 | 43000 | 1,51 | | |
| | 3 | 90 | 19,2 | 38100 | 53100 | 1,39 | | |
| | 4 | 120 | 25,1 | 47300 | 61900 | 1,31 | | |
| | 5 | 180 | 34,3 | 54900 | 75300 | 1,37 | | |
| 178 Styrol 125 °C 5 mM bi-DVB-TEMPO | 1 | 30 | 5,8 | 11900 | 19100 | 1,61 | | |
| | 2 | 60 | 12,8 | 21600 | 32500 | 1,50 | | |
| | 3 | 90 | 18,9 | 30300 | 45400 | 1,50 | | |
| | 4 | 120 | 24,3 | 38600 | 57000 | 1,48 | | |
| | 5 | 180 | 33,4 | 54400 | 78700 | 1,45 | | |
| 197a Styrol 125 °C 5 mM tri-TVC-TEMPO | 1 | 104 | 2,0 | 3300 | 4100 | 1,24 | | |
| | 2 | 120 | 3,2 | - | - | - | | |
| | 3 | 180 | 8,8 | 8500 | 11500 | 1,35 | | |
| | 4 | 500 | 28,0 | 25200 | 32100 | 1,27 | | |
| | 5 | 640 | 38,7 | 28900 | 39100 | 1,35 | | |
| 228 Styrol 125 °C 20 mM tri-TEB-TEMPO | 1 | 180 | 28,0 | 11100 | 14800 | 1,33 | | |
| | 2 | 240 | 36,0 | 13500 | 18600 | 1,38 | | |
| | 3 | 310 | 43,2 | 16900 | 22600 | 1,34 | | |
| | 4 | 360 | 50,8 | 19000 | 26200 | 1,38 | | |
| | 5 | 420 | 54,9 | 19300 | 27900 | 1,45 | | |
| | 6 | 480 | 57,6 | 18300 | 26200 | 1,43 | | |
| 235 Styrol 125 °C 5 mM bi-DEB-TEMPO | 1 | 60 | 8,9 | 21100 | 28600 | 1,36 | | |
| | 2 | 135 | 26,1 | 45700 | 56500 | 1,24 | | |
| | 3 | 195 | 37,6 | 50800 | 67600 | 1,33 | | |
| | 4 | 300 | 50,4 | 62500 | 86600 | 1,39 | | |
| | 5 | 420 | 53,4 | 64700 | 89400 | 1,38 | | |
| 241 Styrol 125 °C 20 mM bi-DEB-TEMPO | 1 | 104 | 18,4 | 7830 | 10390 | 1,33 | | |
| | 2 | 160 | 20,1 | 7740 | 10460 | 1,35 | | |
| | 3 | 230 | 31,7 | 12840 | 16650 | 1,30 | | |
| | 4 | 400 | 52,9 | 17740 | 23950 | 1,35 | | |
| | 5 | 520 | 42,6 | 16180 | 21190 | 1,31 | | |
| 273 Styrol 125 °C 5 mM uni-Cum-TEMPO | 1 | 30 | 4,1 | 16700 | 29000 | 1,74 | | |
| | 2 | 60 | 10,6 | 40000 | 57000 | 1,43 | | |
| | 3 | 90 | 17,3 | 55900 | 78200 | 1,40 | | |
| | 4 | 120 | 22,5 | 63900 | 91400 | 1,43 | | |
| | 5 | 270 | 46,4 | 109700 | 146800 | 1,34 | | |

| Versuch | Nr | Zeit [min] | Umsatz [%] | M _n [g/mol] | M _w [g/mol] | PD | x _{A,P} [mol%] | T _g [°C] |
|---------------------|----|---------------|---------------|---------------------------|---------------------------|------|----------------------------|------------------------|
| 292 | 1 | 30 | 3,1 | 6000 | 8700 | 1,45 | | |
| Styrol | 2 | 60 | 8,9 | 13600 | 20200 | 1,49 | | |
| 125 °C | 3 | 90 | 16,3 | 25900 | 37300 | 1,44 | | |
| 5 mM bi-DiPB-TEMPO | 4 | 120 | 22,5 | 36000 | 49000 | 1,36 | | |
| | 5 | 270 | 42,4 | 52400 | 75900 | 1,45 | | |
| 294 | 1 | 15 | 9,2 | 14100 | 19400 | 1,38 | | |
| Styrol | 2 | 30 | 20,5 | 29500 | 41800 | 1,42 | | |
| 145 °C | 3 | 60 | 40,1 | 45700 | 67200 | 1,47 | | |
| 5 mM bi-DiPB-TEMPO | 4 | 120 | 58,1 | 53400 | 84900 | 1,59 | | |
| | 5 | 160 | 65,2 | 53200 | 89200 | 1,68 | | |
| 311 | 1 | 30 | 2,4 | 4700 | 6400 | 1,36 | | |
| Styrol | 2 | 60 | 10,2 | 15400 | 23700 | 1,54 | | |
| 125 °C | 3 | 90 | 14,9 | 21600 | 32000 | 1,48 | | |
| 5 mM tri-TiPB-TEMPO | 4 | 120 | 23,3 | 32100 | 47700 | 1,49 | | |
| | 5 | 270 | 41,6 | 42700 | 63100 | 1,48 | | |
| 336 | 1 | 30 | 8,9 | 6800 | 10300 | 1,51 | | |
| Styrol | 2 | 60 | 14,6 | 10500 | 15400 | 1,47 | | |
| 125 °C | 3 | 120 | 20,7 | 14300 | 19600 | 1,37 | | |
| 10 mM uni-EB-TEMPO | 4 | 180 | 31,8 | 20000 | 26900 | 1,35 | | |
| 5 mM bi-DEB-TEMPO | 5 | 300 | 40,3 | 23400 | 29600 | 1,26 | | |
| | 6 | 480 | 60,2 | 29800 | 40300 | 1,35 | | |
| 337 | 1 | 30 | 8,8 | 7700 | 12100 | 1,57 | | |
| Styrol | 2 | 60 | 15,2 | 11000 | 16300 | 1,48 | | |
| 125 °C | 3 | 120 | 27,6 | 19600 | 26600 | 1,36 | | |
| 10 mM uni-EB-TEMPO | 4 | 180 | 36,8 | 25600 | 34000 | 1,33 | | |
| 3 mM tri-TEB-TEMPO | 5 | 300 | 48,7 | 32300 | 43000 | 1,33 | | |
| | 6 | 480 | 57,6 | 35600 | 47400 | 1,33 | | |
| 361 | 1 | 120 | 14,9 | 16300 | 22300 | 1,37 | | |
| Styrol | 2 | 180 | 27,0 | 28000 | 38200 | 1,36 | | |
| 125 °C | 3 | 240 | 31,2 | 29800 | 40400 | 1,36 | | |
| 10 mM Ind-TEMPO | 4 | 300 | 40,1 | 37400 | 50900 | 1,36 | | |
| | 5 | 480 | 54,3 | 41500 | 59100 | 1,42 | | |
| 362 | 1 | 60 | 0,9 | 2260 | 2630 | 1,16 | | |
| Styrol | 2 | 120 | 12,3 | 7600 | 10100 | 1,33 | | |
| 125 °C | 3 | 180 | 21,3 | 12500 | 16300 | 1,30 | | |
| 20 mM Ind-TEMPO | 4 | 240 | 25,1 | 13500 | 17600 | 1,30 | | |
| | 5 | 480 | 49,2 | 23600 | 32100 | 1,36 | | |
| 366 | 1 | 60 | 1,6 | 2780 | 3280 | 1,18 | | |
| Styrol | 2 | 120 | 14,4 | 13200 | 17500 | 1,33 | | |
| 125 °C | 3 | 180 | 22,3 | 17600 | 23500 | 1,34 | | |
| 10 mM THN-TEMPO | 4 | 240 | 33,8 | 24000 | 32100 | 1,34 | | |
| | 5 | 480 | 53,2 | 34900 | 48000 | 1,38 | | |
| 367 | 1 | 120 | 11,5 | 5910 | 7450 | 1,26 | | |
| Styrol | 2 | 180 | 21,6 | 10300 | 13000 | 1,26 | | |
| 125 °C | 3 | 240 | 26,9 | 13100 | 16500 | 1,26 | | |
| 20 mM THN-TEMPO | 4 | 300 | 32,6 | 14600 | 18900 | 1,29 | | |
| | 5 | 480 | 46,2 | 19400 | 25500 | 1,31 | | |
| 376 | 1 | 60 | 2,3 | 3155 | 3777 | 1,20 | | |
| Styrol | 2 | 120 | 18,0 | 5669 | 7506 | 1,32 | | |
| 125 °C | 3 | 240 | 39,4 | 27300 | 35400 | 1,30 | | |
| 10 mM DEN-TEMPO | 4 | 300 | 41,7 | 30200 | 40100 | 1,33 | | |
| | 5 | 480 | 55,4 | 35700 | 48600 | 1,36 | | |

| Versuch | Nr | Zeit [min] | Umsatz [%] | M _n [g/mol] | M _w [g/mol] | PD | x _{A,P} [mol%] | T _g [°C] |
|---------------------|----|---------------|---------------|---------------------------|---------------------------|------|----------------------------|------------------------|
| 377 | 1 | 60 | 2,9 | 1881 | 2181 | 1,16 | | |
| Styrol | 2 | 120 | 18,3 | 7102 | 8704 | 1,23 | | |
| 125 °C | 3 | 180 | 26,5 | 9249 | 11300 | 1,22 | | |
| 20 mM DEN-TEMPO | 4 | 240 | 32,9 | 11000 | 13200 | 1,20 | | |
| | 5 | 480 | 49,6 | 15400 | 19500 | 1,27 | | |
| 388 | 1 | 45 | 6,0 | 9387 | 15834 | 1,69 | | |
| Styrol | 2 | 60 | 7,0 | 10680 | 17506 | 1,64 | | |
| 105 °C | 3 | 90 | 10,0 | 15229 | 22563 | 1,48 | | |
| 5 mM uni-EB-BIPNO | 4 | 120 | 12,0 | 17385 | 25340 | 1,46 | | |
| | 5 | 150 | 15,0 | 20563 | 31130 | 1,51 | | |
| 390a | 1 | 30 | 9,6 | 19700 | 26400 | 1,34 | | |
| Styrol | 2 | 60 | 17,1 | 31900 | 40800 | 1,28 | | |
| 125 °C | 3 | 120 | 24,9 | 45500 | 55300 | 1,22 | | |
| 5 mM uni-EB-BIPNO | 4 | 180 | 32,6 | 57800 | 79300 | 1,37 | | |
| | 5 | 300 | 57,7 | 80300 | 107200 | 1,33 | | |
| 391 | 1 | 10 | 14,4 | 24600 | 31900 | 1,30 | | |
| Styrol | 2 | 20 | 23,1 | 39200 | 50900 | 1,30 | | |
| 135 °C | 3 | 30 | 28,8 | 47800 | 62100 | 1,30 | | |
| 5 mM uni-EB-BIPNO | 4 | 60 | 43,8 | 61400 | 86900 | 1,42 | | |
| | 5 | 120 | 60,8 | 71600 | 114800 | 1,60 | | |
| | 6 | 180 | 79,4 | 76700 | 126300 | 1,65 | | |
| 393 | 1 | 30 | 21,0 | 11464 | 13279 | 1,16 | | |
| Styrol | 2 | 60 | 32,0 | 17303 | 19987 | 1,16 | | |
| 125 °C | 3 | 120 | 43,1 | 22010 | 26394 | 1,20 | | |
| 20 mM uni-EB-BIPNO | 4 | 180 | 57,2 | 29280 | 35304 | 1,21 | | |
| | 5 | 240 | 62 | 31374 | 37646 | 1,20 | | |
| | 6 | 300 | 67,4 | 31992 | 39840 | 1,25 | | |
| 394 | 1 | 65 | 39,2 | 10200 | 11500 | 1,13 | | |
| Styrol | 2 | 180 | 64,3 | 16400 | 18600 | 1,13 | | |
| 125 °C | 3 | 300 | 75,7 | 18600 | 21700 | 1,17 | | |
| 40 mM uni-EB-BIPNO | 4 | 360 | 79,3 | 17700 | 20900 | 1,18 | | |
| | 5 | 420 | 84,7 | 19900 | 23100 | 1,16 | | |
| 406 | 1 | 65 | 40,5 | 23000 | 27900 | 1,21 | | |
| Styrol | 2 | 180 | 65,5 | 32800 | 41800 | 1,27 | | |
| 125 °C | 3 | 300 | 74,7 | 37100 | 47800 | 1,29 | | |
| 10 mM bi-BVPE-BIPNO | 4 | 360 | 77,9 | 38500 | 49600 | 1,29 | | |
| | 5 | 420 | 80,1 | 40100 | 54100 | 1,35 | | |
| 407 | 1 | 65 | 47,5 | 14700 | 17000 | 1,16 | | |
| Styrol | 2 | 180 | 71,1 | 20800 | 24600 | 1,18 | | |
| 125 °C | 3 | 300 | 81,1 | 23600 | 28800 | 1,22 | | |
| 40 mM bi-BVPE-BIPNO | 4 | 360 | 83,8 | 24300 | 30000 | 1,23 | | |
| | 5 | 420 | 86,9 | 24900 | 30800 | 1,24 | | |
| 416 | 1 | 20 | 3,3 | 77700 | 121000 | 1,56 | | |
| Styrol | 2 | 30 | 7,0 | 109500 | 183600 | 1,68 | | |
| 125 °C | 3 | 60 | 15,3 | 146100 | 262700 | 1,80 | | |
| 5 mM tri-TVC-BIPNO | 4 | 180 | 37,5 | 172700 | 334000 | 1,93 | | |
| | 5 | 460 | 68,5 | 196300 | 383200 | 1,95 | | |
| 419 | 1 | 120 | 15,0 | 69200 | 116000 | 1,68 | | |
| Styrol | 2 | 180 | 26,4 | 92800 | 165100 | 1,78 | | |
| 125 °C | 3 | 300 | 45,1 | 110200 | 215400 | 1,95 | | |
| 20 mM tri-TVC-BIPNO | 4 | 360 | 51,8 | 117100 | 228800 | 1,95 | | |
| | 5 | 420 | 61,0 | 122000 | 241900 | 1,98 | | |

| Versuch | Nr | Zeit [min] | Umsatz [%] | M _n [g/mol] | M _w [g/mol] | PD | x _{A,P} [mol%] | T _g [°C] |
|---------------------|----|---------------|---------------|---------------------------|---------------------------|------|----------------------------|------------------------|
| 444 | 1 | 45 | 4,3 | 11500 | 20400 | 1,77 | | |
| Styrol | 2 | 90 | 8,4 | 17200 | 25700 | 1,49 | | |
| 105 °C | 3 | 188 | 15,5 | 27200 | 36800 | 1,35 | | |
| 5 mM uni-EB-TIPNO | 4 | 240 | 19,8 | 33300 | 43700 | 1,31 | | |
| | 5 | 300 | 27,3 | 39100 | 49600 | 1,27 | | |
| 446 | 1 | 15 | 6,1 | 12795 | 18582 | 1,45 | | |
| Styrol | 2 | 30 | 11,2 | 19118 | 26009 | 1,36 | | |
| 125 °C | 3 | 60 | 18,4 | 28034 | 36357 | 1,30 | | |
| 5 mM uni-EB-TIPNO | 4 | 90 | 25,1 | 35952 | 43565 | 1,21 | | |
| 447 | 1 | 10 | 7,7 | 15000 | 20900 | 1,39 | | |
| Styrol | 2 | 30 | 17,7 | 32600 | 40000 | 1,23 | | |
| 135 °C | 3 | 60 | 33,7 | 51000 | 67300 | 1,32 | | |
| 5 mM uni-EB-TIPNO | 4 | 180 | 61,0 | 71100 | 103200 | 1,45 | | |
| | 5 | 300 | 68,1 | 72400 | 104200 | 1,44 | | |
| 449 | 1 | 30 | 8,2 | 5100 | 6800 | 1,33 | | |
| Styrol | 2 | 60 | 13,1 | 8400 | 10400 | 1,24 | | |
| 125 °C | 3 | 120 | 18,2 | 12000 | 14100 | 1,18 | | |
| 20 mM uni-EB-TIPNO | 4 | 180 | 24,0 | 18600 | 22300 | 1,20 | | |
| | 5 | 300 | 63,4 | 23900 | 29800 | 1,25 | | |
| 450 | 1 | 65 | 28,9 | 6900 | 8100 | 1,17 | | |
| Styrol | 2 | 180 | 52,9 | 12700 | 14500 | 1,14 | | |
| 125 °C | 3 | 300 | 67,2 | 15900 | 18200 | 1,14 | | |
| 40 mM uni-EB-TIPNO | 4 | 360 | 71,3 | 16800 | 19400 | 1,15 | | |
| | 5 | 420 | 77,9 | 17900 | 21100 | 1,18 | | |
| 472 | 1 | 65 | 36,7 | 23700 | 34000 | 1,43 | | |
| Styrol | 2 | 180 | 63,7 | 38100 | 53700 | 1,41 | | |
| 125 °C | 3 | 300 | 75,9 | 39300 | 59500 | 1,51 | | |
| 20 mM bi-DEB-TIPNO | 4 | 360 | 82,0 | 44500 | 66300 | 1,49 | | |
| | 5 | 420 | 85,3 | 46800 | 65000 | 1,39 | | |
| 473 | 1 | 65 | 44,4 | 15400 | 21500 | 1,40 | | |
| Styrol | 2 | 180 | 72,1 | 23000 | 31600 | 1,37 | | |
| 125 °C | 3 | 300 | 82,8 | 24900 | 35800 | 1,44 | | |
| 40 mM bi-DEB-TIPNO | 4 | 360 | 85,4 | 26200 | 36800 | 1,40 | | |
| | 5 | 420 | 88,2 | 26000 | 38200 | 1,47 | | |
| 482 | 1 | 20 | 10,0 | 17900 | 27500 | 1,54 | | |
| Styrol | 2 | 30 | 13,7 | 22800 | 33300 | 1,46 | | |
| 125 °C | 3 | 60 | 22,2 | 35400 | 50900 | 1,44 | | |
| 5 mM tri-TEB-TIPNO | 4 | 180 | 45,7 | 60000 | 92000 | 1,53 | | |
| | 5 | 460 | 75,0 | 80500 | 130400 | 1,62 | | |
| 485 | 1 | 65 | 29,4 | 13300 | 18300 | 1,38 | | |
| Styrol | 2 | 180 | 52,3 | 19200 | 28400 | 1,48 | | |
| 125 °C | 3 | 300 | 60,7 | 22100 | 31300 | 1,42 | | |
| 20 mM tri-TEB-TIPNO | 4 | 360 | 72,2 | 29500 | 42000 | 1,42 | | |
| | 5 | 420 | 77,0 | 29300 | 43900 | 1,50 | | |
| 500 | 1 | 60 | 6,9 | 2460 | 2920 | 1,19 | | |
| Styrol | 2 | 130 | 18,3 | 4900 | 6500 | 1,33 | | |
| 125 °C | 3 | 180 | 24,0 | 6060 | 8190 | 1,35 | | |
| 40 mM bi-DEB-TEMPO | 4 | 240 | 35,4 | 8770 | 11900 | 1,36 | | |
| | 5 | 360 | 44,1 | 9730 | 14100 | 1,45 | | |
| 554 | 1 | 50 | 10,2 | 6540 | 9710 | 1,48 | | |
| Styrol | 2 | 130 | 24,6 | 15000 | 19900 | 1,33 | | |
| 125 °C | 3 | 180 | 34,4 | 18700 | 23500 | 1,26 | | |
| 20 mM uni-EB-TEMPO | 4 | 240 | 47,2 | 22200 | 27600 | 1,24 | | |
| | 5 | 360 | 65,9 | 26900 | 34300 | 1,28 | | |

| Versuch | Nr | Zeit [min] | Umsatz [%] | M _n [g/mol] | M _w [g/mol] | PD | x _{A, P} [mol%] | T _g [°C] |
|--------------------|----|---------------|---------------|---------------------------|---------------------------|------|-----------------------------|------------------------|
| 555 | 1 | 60 | 14,6 | 3795 | 5140 | 1,35 | | |
| Styrol | 2 | 130 | 29,6 | 7470 | 10140 | 1,36 | | |
| 125 °C | 3 | 180 | 33,2 | 8220 | 11300 | 1,37 | | |
| 40 mM uni-EB-TEMPO | 4 | 240 | 44,1 | 10700 | 14500 | 1,36 | | |
| | 5 | 360 | 55,0 | 13900 | 17700 | 1,27 | | |

Homo- und Co- und Blockcopolymerisationen von Acrylaten und Styrol (Kap. 4.5)

| Versuch | Nr | Zeit [min] | Umsatz [%] | M _n [g/mol] | M _w [g/mol] | PD | x _{A, P} [mol%] | T _g [°C] |
|---------------|----|---------------|---------------|---------------------------|---------------------------|------|-----------------------------|------------------------|
| 186 | | 60 | | 18660 | 28360 | 1,52 | 12,47 | 76,2 |
| S:BuA = 90:10 | | | | | | | | |
| 125 °C | | | | | | | | |
| [32] = 5 mM | | | | | | | | |
| 187 | | 60 | | 22050 | 31920 | 1,45 | 21,76 | 54,2 |
| S:BuA = 80:20 | | | | | | | | |
| 125 °C | | | | | | | | |
| [32] = 5 mM | | | | | | | | |
| 188 | | 60 | | 26810 | 38150 | 1,42 | 29,28 | 44,0 |
| S:BuA = 70:30 | | | | | | | | |
| 125 °C | | | | | | | | |
| [32] = 5 mM | | | | | | | | |
| 189 | | 60 | | 28730 | 41740 | 1,45 | 36,37 | 36,6 |
| S:BuA = 60:40 | | | | | | | | |
| 125 °C | | | | | | | | |
| [32] = 5 mM | | | | | | | | |
| 190 | | 60 | | 24380 | 35330 | 1,45 | 42,57 | 25,3 |
| S:BuA = 50:50 | | | | | | | | |
| 125 °C | | | | | | | | |
| [32] = 5 mM | | | | | | | | |
| 191 | 1 | 20 | 5,4 | 25200 | 43500 | 1,52 | | |
| Styrol | 2 | 30 | 8,8 | 27200 | 48300 | 1,78 | | |
| 125 °C | 3 | 60 | 16,1 | 35500 | 64600 | 1,82 | | |
| MI: 186 | 4 | 90 | 22,1 | 44100 | 79400 | 1,80 | | |
| [MI] = 5 mM | 5 | 195 | 39,0 | 62600 | 126000 | 1,45 | 3,56 | 47,2 / 108,8 |
| 192 | 1 | 20 | 4,0 | 25700 | 45300 | 1,76 | | |
| Styrol | 2 | 30 | 7,4 | 30900 | 51600 | 1,67 | | |
| 125 °C | 3 | 60 | 11,6 | 33500 | 57600 | 1,72 | | |
| MI: 187 | 4 | 90 | 20,7 | 47000 | 83900 | 1,79 | | |
| [MI] = 5 mM | 5 | 195 | 36,6 | 57800 | 132200 | 2,29 | 6,16 | 32,1 / 99,4 |
| 193 | 1 | 20 | 7,0 | 28100 | 51400 | 1,83 | | |
| Styrol | 2 | 30 | 9,8 | 34600 | 60900 | 1,76 | | |
| 125 °C | 3 | 60 | 14,4 | 39800 | 77400 | 1,94 | | |
| MI: 188 | 4 | 90 | 22,1 | 49600 | 93200 | 1,88 | | |
| [MI] = 5 mM | 5 | 195 | 41,2 | 65100 | 147700 | 2,27 | 11,2 | 96,7 |
| 194 | 1 | 20 | 8,1 | 31200 | 57500 | 1,84 | | |
| Styrol | 2 | 30 | 10,0 | 34600 | 62200 | 1,80 | | |
| 125 °C | 3 | 60 | 18,2 | 44100 | 79600 | 1,80 | | |
| MI: 189 | 4 | 90 | 20,3 | 44700 | 92100 | 2,06 | | |
| [MI] = 5 mM | 5 | 195 | 35,7 | 67000 | 146300 | 2,18 | 11,9 | 84,2 |

| Versuch | Nr | Zeit [min] | Umsatz [%] | M _n [g/mol] | M _w [g/mol] | PD | x _{A, P} [mol%] | T _g [°C] |
|-----------------------|----|---------------|---------------|---------------------------|---------------------------|------|-----------------------------|------------------------|
| 195 | 1 | 20 | 6,4 | 30500 | 53200 | 1,74 | | |
| Styrol | 2 | 30 | 9,4 | 32300 | 58200 | 1,80 | | |
| 125 °C | 3 | 60 | 14,2 | 38400 | 73100 | 1,90 | | |
| MI: 190 | 4 | 90 | 19,9 | 44700 | 88800 | 1,99 | | |
| [MI] = 5 mM | 5 | 195 | 34,8 | 63400 | 140200 | 2,21 | 12,2 | 83,6 |
| 397 | 1 | 30 | 8,7 | 71500 | 105000 | 1,47 | 22,5 | -35,1 / 106,5 |
| Styrol | 2 | 60 | 15,9 | 35100 | 73000 | 2,08 | | |
| 125 °C | 3 | 180 | 35,0 | 123500 | 217300 | 1,76 | | |
| MI: KM 501 | 4 | 240 | 45,2 | 143400 | 270000 | 1,88 | | |
| [MI] = 2 mM | 5 | 330 | 52,2 | 146800 | 173500 | 1,18 | | |
| 408 | | 20 | | 23830 | 29020 | 1,22 | | |
| Styrol, 125 °C | | | | | | | | |
| [<u>4I</u>] = 10 mM | | | | | | | | |
| 410 | 1 | 30 | 8,0 | 53900 | 84000 | 1,56 | 26,7 | -32,8 / 97,8 |
| Styrol | 2 | 60 | 20,1 | 91500 | 145400 | 1,59 | | |
| 125 °C | 3 | 180 | 40,6 | 134400 | 240800 | 1,79 | | |
| MI: KM 502 | 4 | 240 | 45,2 | 126900 | 235300 | 1,85 | | |
| [MI] = 2 mM | 5 | 330 | 57,4 | 133500 | 260800 | 1,95 | | |
| 433 | 1 | 30 | 17,1 | 26500 | 35400 | 1,34 | 13,7 | 70,0 |
| S:EoEA=90:10 | 2 | 60 | 25,0 | 41500 | 52500 | 1,27 | | |
| 125 °C | 3 | 120 | 37,8 | 62500 | 78100 | 1,25 | | |
| [<u>4I</u>] = 5 mM | 4 | 180 | 49,3 | 70300 | 94700 | 1,35 | | |
| | 5 | 240 | 53,1 | 77400 | 105700 | 1,37 | | |
| 434 | 1 | 30 | 16,9 | 31700 | 40100 | 1,26 | 30,7 | 43,9 |
| S:EoEA=70:30 | 2 | 60 | 25,8 | 48300 | 59000 | 1,22 | | |
| 125 °C | 3 | 120 | 38,4 | 56900 | 78900 | 1,39 | | |
| [<u>4I</u>] = 5 mM | 4 | 180 | 50,1 | 70400 | 102400 | 1,45 | | |
| | 5 | 240 | 57,0 | 83600 | 114900 | 1,37 | | |
| 435 | 1 | 30 | 18,0 | 34700 | 43300 | 1,25 | 43,4 | 24,8 |
| S:EoEA=50:50 | 2 | 60 | 28,2 | 49200 | 61600 | 1,25 | | |
| 125 °C | 3 | 120 | 39,8 | 67600 | 85600 | 1,27 | | |
| [<u>4I</u>] = 5 mM | 4 | 180 | 50,4 | 85600 | 107300 | 1,25 | | |
| | 5 | 240 | 56,2 | 87200 | 117300 | 1,35 | | |
| 436 | 1 | 30 | 18,8 | 36900 | 48400 | 1,31 | 58,8 | 4,8 |
| S:EoEA=30:70 | 2 | 60 | 29,7 | 54900 | 65800 | 1,20 | | |
| 125 °C | 3 | 120 | 41,9 | 82000 | 94500 | 1,15 | | |
| [<u>4I</u>] = 5 mM | 4 | 180 | 53,5 | 90900 | 109000 | 1,20 | | |
| | 5 | 240 | 60,1 | 105300 | 126000 | 1,20 | | |
| 437 | 1 | 30 | 20,1 | 27100 | 40800 | 1,51 | 83,4 | -18 |
| S:EoEA=10:90 | 2 | 60 | 31,3 | 41800 | 58000 | 1,39 | | |
| 125 °C | 3 | 120 | 42,6 | 55400 | 77900 | 1,41 | | |
| [<u>4I</u>] = 5 mM | 4 | 180 | 55,2 | 56400 | 91700 | 1,63 | | |
| | 5 | 240 | 62,6 | 73700 | 121200 | 1,64 | | |
| 438 | 1 | 30 | 16,7 | 26300 | 35700 | 1,36 | 13,2 | 114,3 |
| S:NAM=90:10 | 2 | 60 | 23,2 | 36900 | 49600 | 1,34 | | |
| 125 °C | 3 | 120 | 39,0 | 45100 | 66600 | 1,48 | | |
| [<u>4I</u>] = 5 mM | 4 | 180 | 54,0 | 65900 | 93300 | 1,42 | | |
| | 5 | 240 | 62,8 | 67700 | 98300 | 1,45 | | |
| 439 | 1 | 30 | 21,1 | 32900 | 40500 | 1,23 | 30,1 | 119,6 |
| S:NAM=70:30 | 2 | 60 | 31,1 | 49200 | 57200 | 1,16 | | |
| 125 °C | 3 | 120 | 46,7 | 55000 | 77700 | 1,41 | | |
| [<u>4I</u>] = 5 mM | 4 | 180 | 58,5 | 63300 | 91800 | 1,45 | | |
| | 5 | 240 | 62,9 | 71400 | 101900 | 1,43 | | |

| Versuch | Nr | Zeit [min] | Umsatz [%] | M _n [g/mol] | M _w [g/mol] | PD | x _{A, P} [mol%] | T _g [°C] |
|--|----|---------------|---------------|---------------------------|---------------------------|------|-----------------------------|------------------------|
| 440 S:NAM=50:70 125 °C [40] = 5 mM | 1 | 30 | 22,1 | 41000 | 51300 | 1,25 | 54,9 | 130,4 |
| | 2 | 60 | 30,0 | 55500 | 67800 | 1,22 | | |
| | 3 | 120 | 49,1 | 76900 | 98000 | 1,27 | | |
| | 4 | 180 | 58,8 | 76800 | 110700 | 1,44 | | |
| | 5 | 240 | 64,1 | 90200 | 122700 | 1,36 | | |
| 441 S:NAM=30:70 125 °C [40] = 5 mM | 1 | 30 | 30,0 | 33900 | 47900 | 1,41 | 73,6 | 137,5 |
| | 2 | 60 | 37,9 | 46100 | 63900 | 1,39 | | |
| | 3 | 120 | 57,5 | 69800 | 91700 | 1,31 | | |
| | 4 | 180 | 67,8 | 70600 | 104300 | 1,48 | | |
| | 5 | 240 | 71,1 | 64100 | 106600 | 1,66 | | |
| 442 S:NAM=10:90 125 °C [40] = 5 mM | 1 | 30 | 30,7 | 42900 | 60800 | 1,42 | 91,1 | 156,0 |
| | 2 | 60 | 40,9 | 58100 | 76300 | 1,31 | | |
| | 3 | 120 | 59,3 | 55700 | 80100 | 1,44 | | |
| | 4 | 180 | 70,4 | 71200 | 107000 | 1,50 | | |
| | 5 | 240 | 76,2 | 72000 | 109500 | 1,52 | | |
| 451 S:EoEA=90:10 125 °C [37] = 5 mM | 1 | 30 | 9,0 | 11400 | 16800 | 1,47 | 14,2 | 73,9 |
| | 2 | 60 | 17,1 | 20400 | 28400 | 1,39 | | |
| | 3 | 120 | 29,6 | 28300 | 41800 | 1,48 | | |
| | 4 | 180 | 40,0 | 43300 | 60000 | 1,39 | | |
| | 5 | 240 | 49,6 | 55200 | 73200 | 1,33 | | |
| 452 S:EoEA=70:30 125 °C [37] = 5 mM | 1 | 30 | 7,2 | 18700 | 28600 | 1,53 | 34,5 | 37,6 |
| | 2 | 60 | 15,6 | 24600 | 33600 | 1,37 | | |
| | 3 | 120 | 23,2 | 39000 | 51300 | 1,32 | | |
| | 4 | 180 | 36,1 | 47000 | 65500 | 1,39 | | |
| | 5 | 240 | 48,2 | | | | | |
| 453 S:EoEA=50:50 125 °C [37] = 5 mM | 1 | 30 | 10,7 | 15700 | 23500 | 1,50 | 49,0 | 15,4 |
| | 2 | 60 | 16,7 | 19400 | 30500 | 1,57 | | |
| | 3 | 120 | 30,5 | 41300 | 60900 | 1,47 | | |
| | 4 | 180 | 42,5 | 47000 | 70300 | 1,50 | | |
| | 5 | 240 | 57,5 | 56300 | 91300 | 1,62 | | |
| 454 S:EoEA=30:70 125 °C [37] = 5 mM | 1 | 30 | 7,3 | 25300 | 35900 | 1,42 | 63,2 | 8 |
| | 2 | 60 | 12,4 | 29700 | 37400 | 1,26 | | |
| | 3 | 120 | 18,0 | 33200 | 47800 | 1,44 | | |
| | 4 | 180 | 37,4 | 71000 | 84600 | 1,19 | | |
| | 5 | 240 | 48,0 | 69300 | 88000 | 1,27 | | |
| 455a S:EoEA=10:90 125 °C [37] = 5 mM | 1 | 30 | 10,2 | 20300 | 29100 | 1,43 | 76,0 | -18,4 |
| | 2 | 60 | 17,3 | 26700 | 37500 | 1,40 | | |
| | 3 | 120 | 27,5 | 39400 | 53300 | 1,35 | | |
| | 4 | 180 | 38,8 | 55600 | 78700 | 1,42 | | |
| | 5 | 240 | 44,6 | 65200 | 106100 | 1,63 | | |
| 456 S:NAM=90:10 125 °C [37] = 5 mM | 1 | 30 | 9,6 | 11400 | 17600 | 1,54 | 13,5 | 112,8 |
| | 2 | 60 | 14,5 | 16100 | 24100 | 1,50 | | |
| | 3 | 120 | 28,3 | 34200 | 46100 | 1,35 | | |
| | 4 | 180 | 40,7 | 42700 | 61900 | 1,45 | | |
| | 5 | 240 | 49,2 | 43800 | 69700 | 1,59 | | |
| 457 S:NAM=70:30 125 °C [37] = 5 mM | 1 | 30 | 11,1 | 13700 | 19700 | 1,44 | 30,8 | 120,5 |
| | 2 | 60 | 23,2 | 21400 | 33900 | 1,58 | | |
| | 3 | 120 | 39,2 | 32500 | 52100 | 1,60 | | |
| | 4 | 180 | 44,9 | 37700 | 57800 | 1,53 | | |
| | 5 | 240 | 54,6 | 49800 | 70300 | 1,41 | | |

| Versuch | Nr | Zeit [min] | Umsatz [%] | M _n [g/mol] | M _w [g/mol] | PD | x _{A, P} [mol%] | T _g [°C] |
|--|----|---------------|---------------|---------------------------|---------------------------|------|-----------------------------|------------------------|
| 458 S:NAM=50:50 125 °C [37] = 5 mM | 1 | 30 | 13,3 | 21400 | 31000 | 1,45 | 54,8 | 130,8 |
| | 2 | 60 | 21,9 | 35700 | 46900 | 1,31 | | |
| | 3 | 120 | 35,1 | 45200 | 65600 | 1,45 | | |
| | 4 | 180 | 50,0 | 67000 | 89200 | 1,33 | | |
| | 5 | 240 | 70,2 | 63500 | 95200 | 1,50 | | |
| 459 S:NAM=30:70 125 °C [37] = 5 mM | 1 | 30 | 14,9 | 27400 | 37200 | 1,36 | 76,1 | 137,9 |
| | 2 | 60 | 19,9 | 34300 | 49300 | 1,44 | | |
| | 3 | 120 | 33,2 | 37000 | 53700 | 1,45 | | |
| | 4 | 180 | 42,4 | 46500 | 69500 | 1,49 | | |
| | 5 | 240 | 65,4 | 45200 | 73300 | 1,62 | | |
| 460a S:NAM=10:90 125 °C [37] = 5 mM | 1 | 30 | 19,8 | 30000 | 49100 | 1,64 | 93,5 | 138,9 |
| | 2 | 60 | 27,8 | 38500 | 59000 | 1,53 | | |
| | 3 | 120 | 43,3 | 44800 | 73800 | 1,65 | | |
| | 4 | 180 | 45,8 | 49400 | 65700 | 1,33 | | |
| | 5 | 240 | 66,5 | 54200 | 100800 | 1,86 | | |
| 463 Styrol 125 °C MI: KM 503.3 [MI] = 2 mM | 1 | 30 | 6,0 | 125000 | 320800 | 2,57 | 13,6 | -35,1 / 111,4 |
| | 2 | 60 | 12,6 | 142000 | 340600 | 2,40 | | |
| | 3 | 180 | 35,9 | 181500 | 378000 | 2,08 | | |
| | 4 | 240 | 41,2 | 177900 | 344000 | 1,93 | | |
| | 5 | 330 | 53,8 | 199100 | 391000 | 1,96 | | |
| 476 Styrol 125 °C MI: KM 504.2 [MI] = 2 mM | 1 | 30 | 6,6 | 213300 | 395600 | 1,85 | 5,3 | -34,1 / 110,2 |
| | 2 | 60 | 12,8 | 211800 | 392900 | 1,86 | | |
| | 3 | 180 | 37,5 | 226600 | 449800 | 1,98 | | |
| | 4 | 240 | 41,8 | 221600 | 462100 | 2,09 | | |
| | 5 | 330 | 57,8 | 235100 | 504500 | 2,15 | | |
| 501 EoEA 125 °C [40] = 12,4 mM [30] = 0,62 mM | 1 | 40 | 22,4 | 16100 | 19500 | 1,21 | | -42,0 |
| | 2 | 60 | 38,1 | 19700 | 25400 | 1,29 | | |
| | 3 | 120 | 49,5 | 26300 | 40400 | 1,54 | | |
| | 4 | 180 | 66,6 | 39600 | 55900 | 1,41 | | |
| | 5 | 300 | 86,1 | 42900 | 78100 | 1,82 | | |
| 502 EoEA 125 °C [41] = 12,4 mM [30] = 1,24 mM | 1 | 40 | 23,9 | 14700 | 18950 | 1,29 | | -35,9 |
| | 2 | 60 | 28,5 | 17900 | 23200 | 1,30 | | |
| | 3 | 120 | 48,5 | 26500 | 36800 | 1,39 | | |
| | 4 | 180 | 64,4 | 28700 | 65200 | 2,27 | | |
| | 5 | 300 | 78,3 | 30700 | 49600 | 1,62 | | |
| 503 EoEA 125 °C [37] = 12,4 mM [2] = 1,24 mM | 1 | 40 | 15,2 | 6350 | 8140 | 1,28 | | |
| | 2 | 60 | 21,4 | 6830 | 9140 | 1,34 | | |
| | 3 | 120 | 37,6 | 17800 | 122700 | 6,89 | | |
| | 4 | 180 | 49,0 | 25800 | 54600 | 2,12 | | |
| | 5 | 300 | 71,4 | 45900 | 198800 | 4,33 | | |
| 504 EoEA 125 °C [38] = 12,4 mM [2] = 1,24 mM | 1 | 40 | 73,8 | 7820 | 51900 | 6,64 | | |
| | 2 | 60 | 74,7 | 9060 | 51000 | 5,63 | | |
| | 3 | 120 | 70,0 | 8640 | 60800 | 7,04 | | |
| | 4 | 180 | 70,5 | 7110 | 39500 | 5,56 | | |
| | 5 | 300 | 82,5 | 7120 | 45300 | 6,36 | | |

| Versuch | Nr | Zeit [min] | Umsatz [%] | M _n [g/mol] | M _w [g/mol] | PD | x _{A, P} [mol%] | T _g [°C] |
|----------------------------------|----|---------------|---------------|---------------------------|---------------------------|------|-----------------------------|--------------------------|
| 516 | 1 | 40 | 36,4 | 20000 | 29900 | 1,50 | | |
| NAM | 2 | 60 | 45,4 | 28600 | 38800 | 1,36 | | 165,5 |
| 125 °C | 3 | 90 | 58,3 | 32200 | 45100 | 1,40 | | |
| [41] = 12,4 mM | 4 | 120 | 66,4 | 33600 | 48300 | 1,44 | | |
| [30] = 1,24 mM | 5 | 180 | 76,1 | 41300 | 54400 | 1,32 | | |
| 518 | 1 | 53 | 14,9 | 6310 | 12200 | 1,93 | | |
| NAM | 2 | 90 | 33,8 | 15800 | 26500 | 1,68 | | |
| 125 °C | 3 | 120 | 43,0 | 16400 | 29800 | 1,82 | | |
| [38] = 12,4 mM | 4 | 180 | 66,8 | 30700 | 50200 | 1,64 | | |
| [2] = 1,24 mM | 5 | 300 | 80,7 | 40600 | 66400 | 1,64 | | |
| 535 | 1 | 10 | 17,6 | 58200 | 123500 | 2,12 | | T _{g,1} = -33,6 |
| MMA +PEoEA(bi-BVPE-BIPNO) | 2 | 15 | 18,4 | 54100 | 122800 | 2,27 | | T _{g,2} = 108,8 |
| 125 °C, M _{n,0} = 30700 | 3 | 20 | 20,1 | 70100 | 130700 | 1,86 | | |
| [MI] = 5 mM | 4 | 30 | 20,6 | 62900 | 122000 | 1,94 | | |
| MI = KM 502.4 | 5 | 40 | 22,0 | 63300 | 136800 | 2,16 | | |
| 536a | 1 | 10 | 1,6 | 166300 | 315300 | 1,90 | | T _{g,1} = -31,6 |
| MMA +PEoEA(bi-DEB-TIPNO) | 2 | 15 | 2,3 | 162100 | 286300 | 1,77 | | T _{g,2} = 111,7 |
| 125 °C, M _{n,0} = 7110 | 3 | 20 | 3,1 | 172800 | 317100 | 1,84 | | |
| [MI] = 5 mM | 4 | 30 | 4,0 | 129900 | 268300 | 2,07 | | |
| MI = KM 378 | 5 | 40 | 5,6 | 156600 | 273200 | 1,74 | | |
| 537 | 1 | 60 | 12,7 | 41500 | 97200 | 2,34 | | T _{g,1} = 104,3 |
| MMA +PS(uni-EB-BIPNO) | 2 | 90 | 11,3 | 38100 | 87500 | 2,30 | | T _{g,2} = 119,1 |
| 90 °C, M _{n,0} = 17940 | 3 | 120 | 9,3 | 32600 | 74400 | 2,28 | | |
| [MI] = 2,5 mM | 4 | 180 | 11,5 | 38300 | 83000 | 2,17 | | |
| MI = KM 395 | 5 | 240 | 12,7 | 39800 | 89800 | 2,26 | 71,2 | |
| 538 | 1 | 60 | 10,2 | 44800 | 71700 | 1,60 | | T _{g,1} = 103,1 |
| MMA +PS(bi-BVPE-BIPNO) | 2 | 90 | 13,8 | 56800 | 87800 | 1,55 | | T _{g,2} = 120,6 |
| 90 °C, M _{n,0} = 23830 | 3 | 120 | 12,7 | 53200 | 83800 | 1,58 | | |
| [MI] = 2,5 mM | 4 | 180 | 12,1 | 52400 | 77500 | 1,48 | | |
| MI = KM 408 | 5 | 240 | 19,4 | 55200 | 84700 | 1,53 | | |
| 541 | 1 | 60 | 16,6 | 37600 | 50800 | 1,35 | | T _{g,1} = 102,1 |
| MMA +PS(bi-BVPE-BIPNO) | 2 | 90 | 16,2 | 33500 | 43900 | 1,31 | | T _{g,2} = 120,1 |
| 90 °C, M _{n,0} = 23830 | 3 | 120 | 13,8 | 36900 | 48200 | 1,31 | | |
| [MI] = 5 mM | 4 | 180 | 27,3 | 51300 | 69000 | 1,35 | | |
| MI = KM 408 | 5 | 240 | 22,6 | 46100 | 61100 | 1,33 | | |
| 543 | 1 | 60 | 15,8 | 71300 | 120700 | 1,69 | | T _{g,1} = 103,3 |
| MMA +PS(bi-BVPE-BIPNO) | 2 | 90 | 15,3 | 69900 | 117100 | 1,68 | | T _{g,2} = 123,8 |
| 125 °C, M _{n,0} = 23830 | 3 | 120 | 15,2 | 69400 | 116100 | 1,67 | | |
| [MI] = 2,5 mM | 4 | 180 | 15,3 | 72200 | 117200 | 1,62 | | |
| MI = KM 408 | 5 | 240 | 16,8 | 72200 | 122300 | 1,69 | | |
| 543 | 5 | | | 65200 | 110600 | 1,70 | | |
| nach Extraktion | | | | | | | | |
| 544 | 1 | 60 | 13,9 | 44600 | 90700 | 2,03 | | T _{g,1} = 102,5 |
| MMA +PS(bi-DEB-TIPNO) | 2 | 90 | 13,7 | 48200 | 91100 | 1,89 | | T _{g,2} = 119,5 |
| 125 °C, M _{n,0} = 21510 | 3 | 120 | 13,5 | 46700 | 88100 | 1,89 | | |
| [MI] = 2,5 mM | 4 | 180 | 11,7 | 43500 | 81300 | 1,87 | | |
| MI = KM 474 | 5 | 240 | 12,9 | 46100 | 87200 | 1,89 | | |
| 545 | 1 | | | | | | | T _{g,1} = -33,2 |
| BuMA +PEoEA(bi-BVPE-BIPNO) | 2 | 90 | 3,0 | 188500 | 325200 | 1,73 | | T _{g,2} = 33,3 |
| 125 °C, M _{n,0} = 38700 | 3 | 120 | 15,4 | 122500 | 279300 | 2,28 | | |
| [MI] = 2,5 mM | 4 | 190 | 18,1 | 161200 | 303700 | 1,88 | | |
| MI = KM 379 | 5 | 240 | 15,5 | 101300 | 367400 | 3,63 | | |

| Versuch | Nr | Zeit [min] | Umsatz [%] | M _n [g/mol] | M _w [g/mol] | PD | x _{A, P} [mol%] | T _g [°C] |
|---|----|---------------|---------------|---------------------------|---------------------------|------|-----------------------------|-------------------------|
| 548a BuMA +PEoEA(bi-DEB-TIPNO) 125 °C, M _{n,0} =10000 [MI] = 5 mM MI = KM 378 | 1 | 60 | 11,8 | 254800 | 453300 | 1,78 | | T _{g,1} =-33,8 |
| | 2 | 90 | 0,4 | | | | | T _{g,2} =33,9 |
| | 3 | 120 | 0,9 | | | | | |
| | 4 | 180 | 4,7 | 193300 | 407500 | 2,11 | | |
| | 5 | 240 | 77,5 | 339900 | 511100 | 1,50 | | |
| 549 BuMA +PS(bi-BVPE-BIPNO) 125 °C, M _{n,0} =23830 [MI] = 2,5 mM MI = KM 408 | 1 | 60 | 18,2 | 82500 | 144700 | 1,75 | | T _{g,1} =41,5 |
| | 2 | 90 | 19,6 | 85000 | 149800 | 1,76 | | T _{g,2} =93,8 |
| | 3 | 120 | 21,4 | 93200 | 160100 | 1,72 | | |
| | 4 | 180 | 21,3 | 89400 | 154300 | 1,73 | | |
| | 5 | 240 | 20,4 | 88300 | 154600 | 1,75 | 76,9 | |
| 550 BuMA +PS(bi-DEB-TIPNO) 125 °C, M _{n,0} =21510 [MI] = 2,5 mM MI = KM 474 | 1 | 60 | 18,7 | 82500 | 144700 | 1,75 | | |
| | 2 | 90 | 20,1 | 85000 | 149800 | 1,76 | | |
| | 3 | 120 | 21,9 | 93200 | 160100 | 1,72 | | |
| | 4 | 180 | 21,7 | 89400 | 154300 | 1,73 | | |
| | 5 | 240 | 20,9 | 88300 | 154600 | 1,75 | 71,5 | |

Variation der Alkoxyaminkonzentration

| Versuch | Nr | Konzentration Alkoxyamin [mol/l] | Umsatz [%] | M _n [g/mol] | M _w [g/mol] | PD |
|--|----|--|---------------|---------------------------|---------------------------|------|
| 506 EoEA 125 °C [38] variabel [2] = 8,5 mol% | 1 | 5,6 | 64,2 | 17940 | 55200 | 3,08 |
| | 2 | 11,3 | 60,6 | 15160 | 67300 | 4,44 |
| | 3 | 22,5 | 49,1 | 11480 | 34100 | 2,97 |
| | 4 | 45 | 41,1 | 6435 | 23800 | 3,7 |
| | 5 | 90 | 36,6 | 5500 | 16000 | 2,91 |
| 508 EoEA 125 °C [41] variabel [30] = 8,5 mol% | 1 | 5,6 | 87,8 | 63500 | 285000 | 4,49 |
| | 2 | 11,3 | 79,7 | 53500 | 106200 | 1,99 |
| | 3 | 22,5 | 72,4 | 33700 | 49100 | 1,46 |
| | 4 | 45 | 62,4 | 17000 | 23300 | 1,37 |
| | 5 | 90 | 45,1 | 8330 | 11200 | 1,34 |
| 520 NAM 125 °C [38] variabel [2] = 8,5 mol% | 1 | 5,6 | 67,6 | 15000 | 49900 | 3,33 |
| | 2 | 11,3 | 61,9 | 13700 | 41700 | 3,04 |
| | 3 | 22,5 | 54,9 | 14300 | 38500 | 2,69 |
| | 4 | 45 | 44,1 | 9600 | 20700 | 2,16 |
| | 5 | 90 | 42 | 6760 | 13340 | 1,97 |
| 522 NAM 125 °C [41] variabel [30] = 8,5 mol% | 1 | 5,6 | 90,4 | 58100 | 84600 | 1,46 |
| | 2 | 11,3 | 86,6 | 36000 | 49700 | 1,38 |
| | 3 | 22,5 | 81,9 | 22900 | 29700 | 1,3 |
| | 4 | 45 | 68,1 | 12100 | 15500 | 1,28 |
| | 5 | 90 | 47,9 | 6400 | 8150 | 1,27 |

Polymerisationen von Styrol – Untersuchung der Reaktionslösungen (Kap. 4.2)

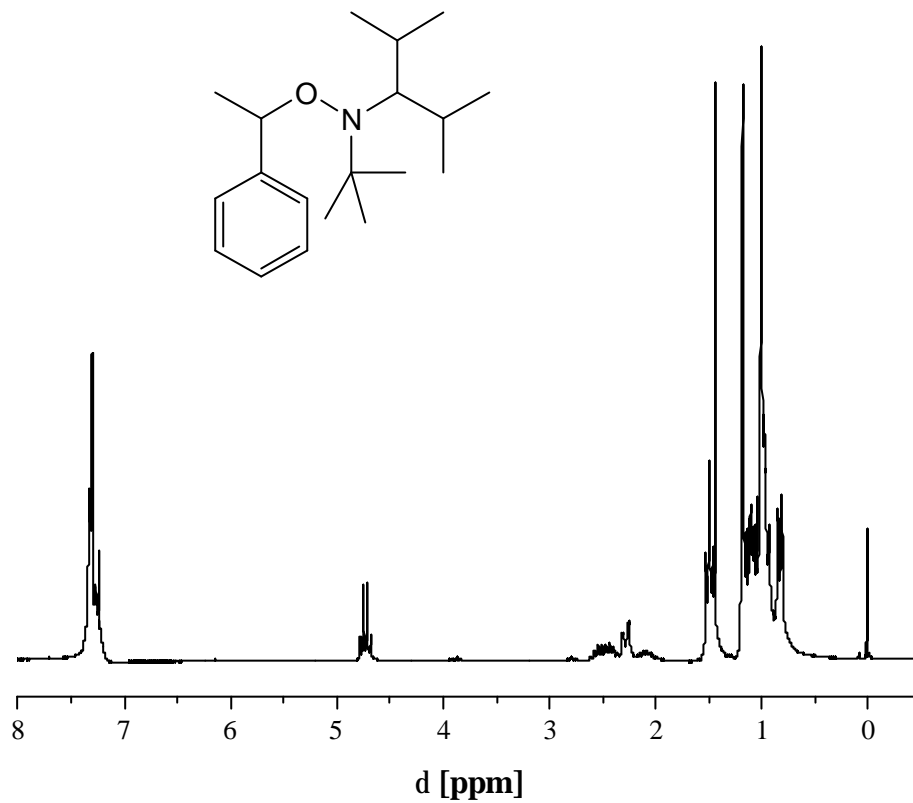
| Versuch | Nr | Zeit [min] | Umsatz [%] | M _n [g/mol] | M _w [g/mol] | PD | [N-Oxyl] [mol/l] | [Alkoxyamin] [mol/l] |
|---|----|---------------|---------------|---------------------------|---------------------------|----|---------------------|-------------------------|
| 596a Styrol 125 °C uni-EB-TEMPO 9 [9] = 10 mM | 1 | 0 | 0 | | | | | 0,01 |
| | 2 | 1 | 0 | | | | | 0,01 |
| | 3 | 2 | 0 | | | | | 0,01 |
| | 4 | 3 | 0,1 | | | | | 0,009 |
| | 5 | 4 | 0,2 | | | | | 0,008 |
| | 6 | 5 | 0,4 | | | | | 0,008 |
| | 7 | 7 | 0,6 | | | | | 0,007 |
| | 8 | 8 | 0,8 | | | | | 0,007 |
| | 9 | 9 | 0,8 | | | | | 0,007 |
| | 10 | 10 | 0,9 | | | | | 0,007 |
| | 11 | 11 | 0,9 | | | | | 0,007 |
| | 12 | 12 | 1,2 | | | | | 0,006 |
| | 13 | 13 | 1 | | | | | 0,006 |
| | 14 | 14 | 1,4 | | | | | 0,006 |
| | 15 | 15 | 1,5 | | | | | 0,006 |
| | 16 | 16 | 1,5 | | | | | 0,006 |
| | 17 | 17 | 1,9 | | | | | 0,006 |
| 605 Styrol 125 °C uni-EB-TEMPO 9 [9] = 30 mM | 0 | 0 | 0 | | | | 0 | 3,00E-02 |
| | 1 | 2,5 | 0,2 | | | | 6,45E-05 | 2,80E-02 |
| | 2 | 5 | 0,3 | | | | 8,04E-05 | 2,50E-02 |
| | 3 | 7,75 | 0,6 | | | | 9,01E-05 | 2,20E-02 |
| | 4 | 10 | 0,8 | | | | 1,07E-04 | 1,90E-02 |
| | 5 | 12,75 | 1 | | | | 1,05E-04 | 1,70E-02 |
| | 6 | 15 | 1,1 | | | | 1,15E-04 | 1,60E-02 |
| | 7 | 17,5 | 1,3 | | | | 1,15E-04 | 1,40E-02 |
| | 8 | 20 | 1,9 | | | | 1,12E-04 | 1,20E-02 |
| | 9 | 22,5 | 2,1 | | | | 1,17E-04 | 1,10E-02 |
| 606 Styrol 125 °C uni-EB-TIPNO 37 [37] = 30 mM | 10 | 25 | | | | | 1,26E-04 | 1,20E-02 |
| | 0 | 0 | 0 | | | | 0 | 3,00E-02 |
| | 1 | 2,5 | 0,6 | | | | 5,12E-04 | 2,60E-02 |
| | 2 | 5 | 2,1 | | | | 1,00E-03 | 1,50E-02 |
| | 3 | 7,75 | 3,6 | | | | 2,00E-03 | 9,00E-03 |
| | 4 | 10 | 4,4 | | | | 2,00E-03 | 6,00E-03 |
| | 5 | 12,75 | 5,2 | | | | 3,00E-03 | 4,00E-03 |
| | 6 | 15 | 6,3 | | | | 3,00E-03 | 1,00E-03 |
| | 7 | 17,5 | 6,2 | | | | 4,00E-03 | 9,74E-04 |
| | 8 | 20 | 7,5 | | | | 4,00E-03 | 7,22E-04 |
| 607 Styrol 125 °C uni-EB-BIPNO 40 [40] = 30 mM | 9 | 22,5 | 8 | | | | 4,00E-03 | 2,07E-04 |
| | 10 | 25 | 8 | | | | 4,00E-03 | 1,79E-04 |
| | 0 | 0 | 0 | | | | 0,00E+00 | 3,00E-02 |
| | 1 | 2,5 | 1,7 | | | | 8,23E-04 | 1,60E-02 |
| | 2 | 5 | 3,6 | | | | 2,00E-03 | 7,00E-03 |
| | 3 | 7,75 | 5,9 | | | | 3,00E-03 | 4,00E-03 |
| | 4 | 10 | 7,5 | | | | 3,00E-03 | 3,00E-03 |
| | 5 | 12,75 | 8,9 | | | | 3,00E-03 | 4,00E-03 |
| | 6 | 15 | 9,4 | | | | 3,00E-03 | 4,00E-03 |
| | 7 | 17,5 | 11,2 | | | | 4,00E-03 | 4,00E-03 |
| | 8 | 20 | 11,7 | | | | 4,00E-03 | 5,00E-03 |
| | 9 | 22,5 | 13,2 | | | | 3,00E-03 | 5,00E-03 |
| | 10 | 25 | 14 | | | | 4,00E-03 | 4,00E-03 |

| Versuch | Nr | Zeit [min] | Umsatz [%] | M _n [g/mol] | M _w [g/mol] | PD | [N-Oxyl] [mol/l] | [Alkoxyamin] [mol/l] |
|------------------------|----|---------------|---------------|---------------------------|---------------------------|-------|---------------------|-------------------------|
| 608 | 0 | 0 | 0 | | | | 0 | 0,05 |
| Styrol | 1 | 2,5 | 1,9 | 1634 | 2596 | 1,589 | 0,001 | 0,031 |
| 125 °C | 2 | 5 | 5,8 | 1866 | 2685 | 1,439 | 0,003 | 0,01 |
| uni-EB-BIPNO 40 | 3 | 7,75 | 8,6 | 2270 | 3096 | 1,364 | 0,004 | 0,006 |
| [40] = 50 mM | 4 | 10 | 10,3 | 2588 | 3431 | 1,326 | 0,005 | 0,005 |
| | 5 | 12,75 | 11,9 | 2938 | 3813 | 1,298 | 0,005 | 0,006 |
| | 6 | 15 | 13,1 | 3196 | 4079 | 1,276 | 0,006 | 0,006 |
| | 7 | 17,5 | 14,1 | 3428 | 4319 | 1,26 | 0,006 | 0,007 |
| | 8 | 20 | 16,1 | 3880 | 4856 | 1,252 | 0,006 | 0,007 |
| | 9 | 22,5 | 17,3 | 4092 | 5105 | 1,248 | 0,006 | 0,007 |
| | 10 | 25 | 18,2 | 4368 | 5388 | 1,234 | 0,006 | 0,008 |
| 609 | 0 | 0 | 0 | | | | 0 | 0,05 |
| Styrol | 1 | 2,5 | 1,2 | 1750 | 3312 | 1,893 | 0,001 | 0,04 |
| 125 °C | 2 | 5 | 2,8 | 1520 | 2530 | 1,664 | 0,002 | 0,025 |
| uni-EB-TIPNO 37 | 3 | 7,75 | 4,5 | 1566 | 2454 | 1,567 | 0,003 | 0,015 |
| [37] = 50 mM | 4 | 10 | 5,7 | 1685 | 2552 | 1,515 | 0,003 | 0,01 |
| | 5 | 12,75 | 6,5 | 1731 | 2540 | 1,467 | 0,004 | 0,007 |
| | 6 | 15 | 7,8 | 1931 | 2773 | 1,436 | 0,004 | 0,005 |
| | 7 | 17,5 | 8,5 | 2033 | 2849 | 1,401 | 0,005 | 0,004 |
| | 8 | 20 | 9,4 | 2215 | 3046 | 1,375 | 0,005 | 0,003 |
| | 9 | 22,5 | -- | 2462 | 3281 | 1,333 | -- | -- |
| | 10 | 25 | 10,9 | | | | 0,005 | 0,003 |
| 610 | 0 | 0 | 0 | | | | 0 | 0,050 |
| Styrol | 1 | 2,5 | 0 | | | | 6,10E-05 | 0,048 |
| 125 °C | 2 | 5 | 0,3 | | | | 8,96E-05 | 0,040 |
| uni-EB-TEMPO 9 | 3 | 7,75 | 0,5 | | | | 1,40E-04 | 0,036 |
| [9] = 50 mM | 4 | 10 | 0,6 | 1359 | 2042 | 1,503 | 1,64E-04 | 0,033 |
| | 5 | 12,75 | 0,7 | 1291 | 1931 | 1,496 | 2,46E-04 | 0,030 |
| | 6 | 15 | 0,7 | 1184 | 1686 | 1,424 | 3,23E-04 | 0,025 |
| | 7 | 17,5 | 0,7 | 1139 | 1667 | 1,464 | 3,85E-04 | 0,025 |
| | 8 | 20 | 1,4 | 1289 | 1789 | 1,388 | 1,92E-04 | 0,021 |
| | 9 | 22,5 | 1,6 | 1334 | 1849 | 1,386 | 1,77E-04 | 0,018 |
| | 10 | 25 | | | | | 6,28E-04 | 0,022 |
| 619 | 0 | 0 | 0 | | | | 0 | 0,010 |
| Styrol | 1 | 2,5 | 0,6 | | | | 2,51E-04 | 0,008 |
| 125 °C | 2 | 5 | 1,6 | | | | 7,02E-04 | 0,005 |
| uni-EB-TIPNO 37 | 3 | 7,75 | 2,3 | | | | 0,001 | 0,003 |
| [37] = 10 mM | 4 | 10 | 3 | | | | 0,001 | 0,002 |
| | 5 | 12,75 | 3,7 | | | | 0,002 | 0,001 |
| | 6 | 15 | 4,2 | | | | 0,002 | 0,001 |
| | 7 | 17,5 | 4,9 | | | | 0,002 | 0,001 |
| | 8 | 20 | 5 | | | | 0,002 | 0,001 |
| | 9 | 22,5 | 5,7 | | | | 0,002 | 0,001 |
| | 10 | 25 | 6,1 | | | | 0,002 | 0,001 |
| 620 | 0 | 0 | 0 | | | | 0 | 0,010 |
| Styrol | 1 | 2,5 | 1,1 | | | | 0,000 | 0,005 |
| 125 °C | 2 | 5 | 2,6 | | | | 0,001 | 0,002 |
| uni-EB-BIPNO 40 | 3 | 7,75 | 4 | | | | 0,001 | 0,002 |
| [40] = 10 mM | 4 | 10 | 5 | | | | 0,001 | 0,002 |
| | 5 | 12,75 | 5,8 | | | | 0,002 | 0,002 |
| | 6 | 15 | 6,5 | | | | 0,002 | 0,002 |
| | 7 | 17,5 | 7,2 | | | | 0,002 | 0,003 |
| | 8 | 20 | 8,1 | | | | 0,002 | 0,003 |
| | 9 | 22,5 | 8,6 | | | | 0,002 | 0,004 |
| | 10 | 25 | 9,3 | | | | 0,002 | 0,004 |

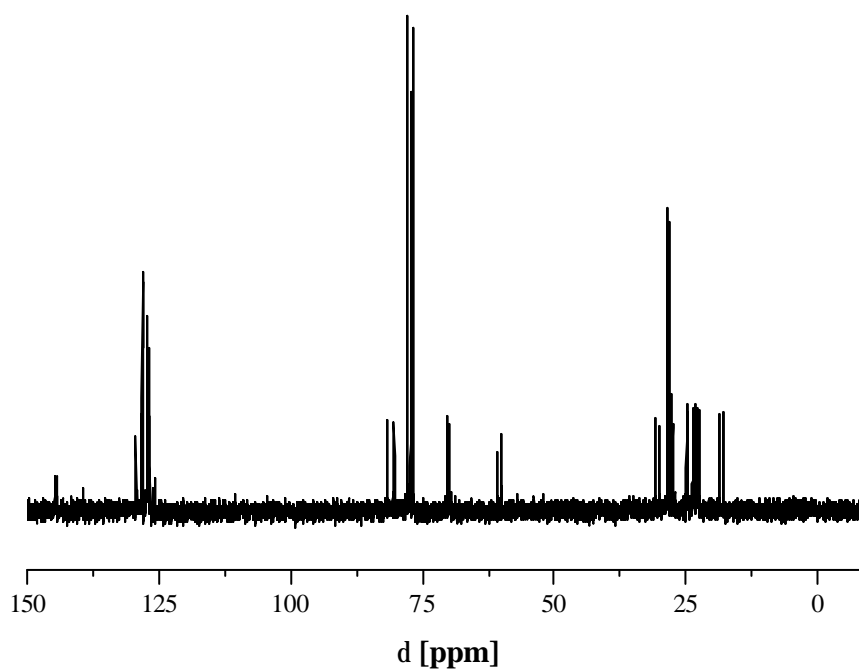
| Versuch | Nr | Zeit [min] | Umsatz [%] | M _n [g/mol] | M _w [g/mol] | PD | [N-Oxyl] [mol/l] | [Alkoxyamin] [mol/l] |
|--------------------------|----|---------------|---------------|---------------------------|---------------------------|----|---------------------|-------------------------|
| 621 | 0 | 0 | 0 | | | | 0 | 0,03 |
| Styrol | 1 | 2,5 | 1,2 | | | | 0,002 | 0,016 |
| 125 °C | 2 | 5 | 4,2 | | | | 0,005 | 0,004 |
| uni-BVPE-BIPNO 41 | 3 | 7,75 | 6 | | | | 0,006 | 0,002 |
| [41] = 30 mM | 4 | 10 | 7 | | | | 0,007 | 0,001 |
| | 5 | 12,75 | 8,1 | | | | 0,007 | 0,001 |
| | 6 | 15 | 8,9 | | | | 0,008 | 0,001 |
| | 7 | 17,5 | 9,9 | | | | 0,008 | 0,001 |
| | 8 | 20 | 10,6 | | | | 0,008 | 0,001 |
| | 9 | 22,5 | 11,1 | | | | 0,009 | 0,001 |
| | 10 | 25 | 11,6 | | | | 0,009 | 0,001 |

6.2 Spektren

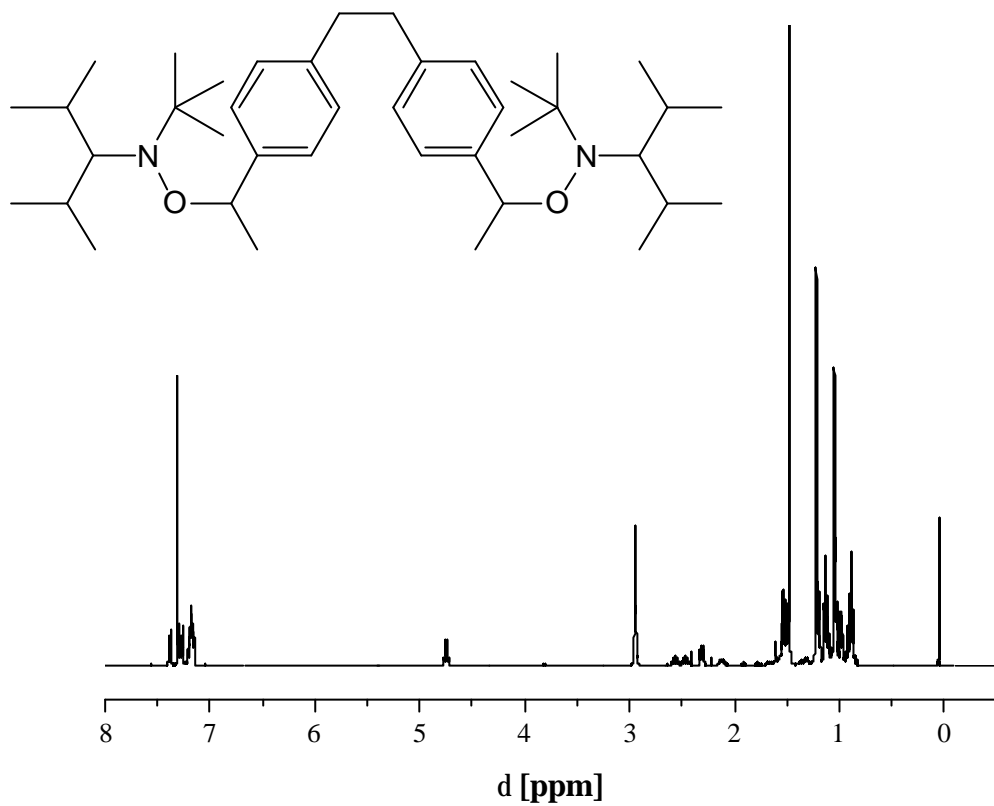
^1H -NMR-Spektrum von *uni*-EB-BIPNO **40** (*d*-Chloroform)



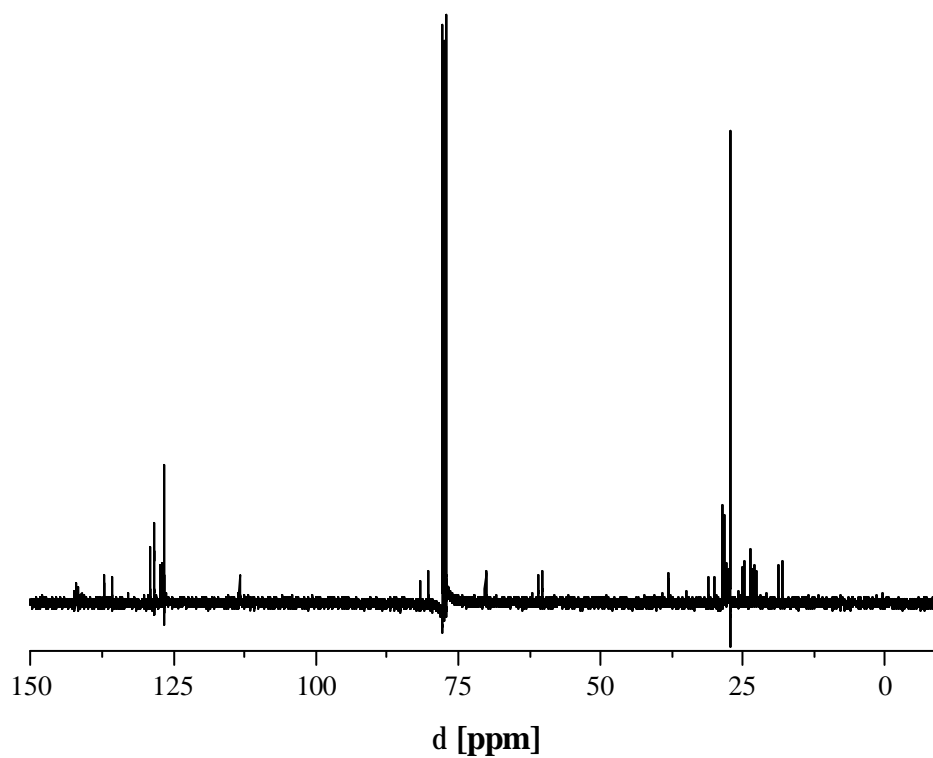
^{13}C -NMR-Spektrum von *uni*-EB-BIPNO **40** (*d*-Chloroform)



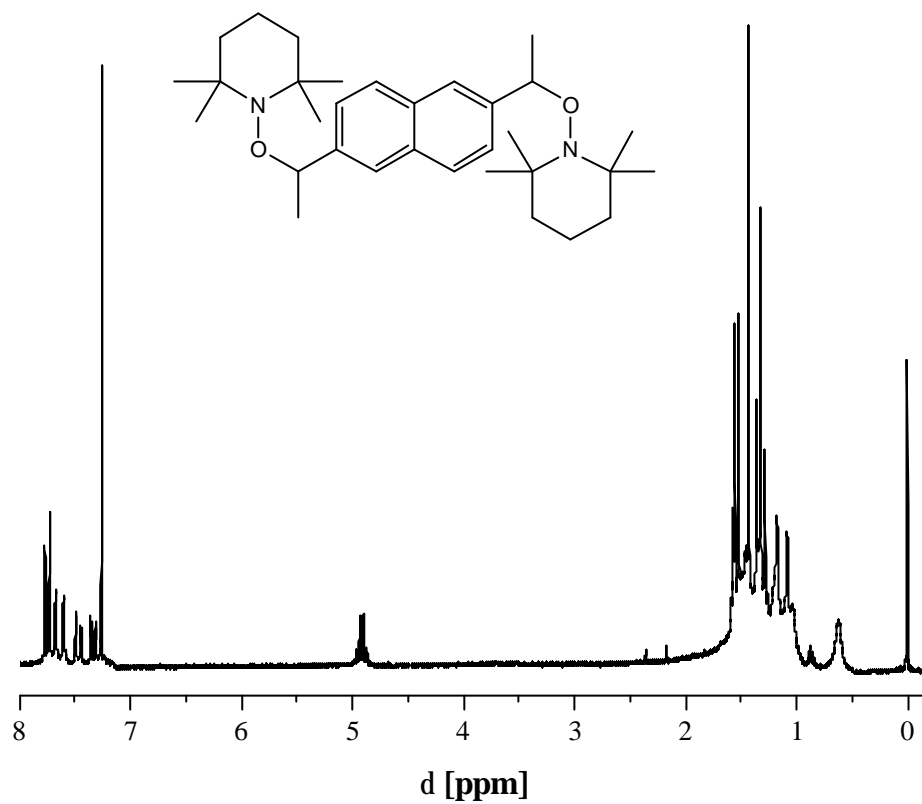
^1H -NMR-Spektrum von *bi*-BVPE-BIPNO **41** (*d*-Chloroform)



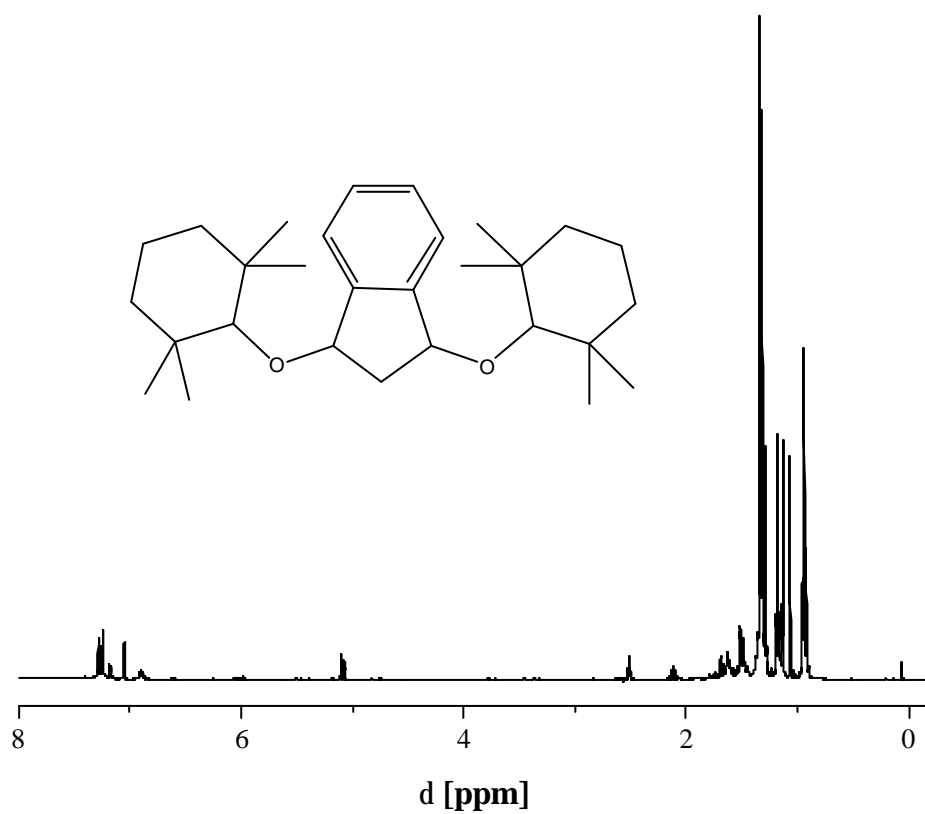
^{13}C -NMR-Spektrum von *bi*-BVPE-BIPNO **41** (*d*-Chloroform)



^1H -NMR-Spektrum von DEN-TEMPO **45** (*d*-Chloroform)



^1H -NMR-Spektrum von Ind-TEMPO **43** (*d*-Chloroform)



6.3 Abkürzungsverzeichnis

| | |
|----------------------|--|
| Ac ₂ O | Essigsäureanhydrid |
| AcN | Acenaphthen |
| AIBN | a,a'-Azobisisobutyronitril |
| Äq. | Äquivalent |
| ATRA | atom transfer radical additionn |
| ATRP | atom transfer radical polymerization |
| BDE | Bindungsdissoziationsenergie |
| BESN | <i>N-tert-butyl-N-(1-tert-butyl-2-ethylsulfinyl)propylnitroxid</i> |
| BIPNO | 2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-3-azahexan-3-oxyl |
| BPO | Benzoylperoxid |
| BuA | n-Butylacrylat |
| BuMA | n-Butylmethacrylat |
| BVPE | 1,2-Bis(4-vinylphenyl)ethan |
| CSA | Camphersulfonsäure |
| Cum | Cumol |
| DBNO | Di- <i>tert</i> -butyl- <i>N</i> -Oxyl |
| DBPOX | Di- <i>tert</i> -Butylperoxyoxalat |
| DCP | Dicumylperoxid |
| DEB | <i>p</i> -Diethylbenzol |
| DEN | 1,6-Diethylnaphthalin |
| DHA | 9,10-Dihydroanthracen |
| DHP | 9,10-Dihydro-phenanthren |
| DiPB | 1,4-Diisopropylbenzol |
| DSC | differential scanning calorimetry |
| D <i>t</i> BPO | Di- <i>tert</i> -Butylperoxid |
| DVB | Divinylbenzol |
| EA | Elementaranalyse |
| EB | Ethylbenzol |
| EDC | 1-(3-dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimid |
| EE | Essigsäureethylester |
| EoEA | 2-Ethoxyethylacrylat |
| Fl | Fluoren |
| HOBT | Hydroxybenzotriazol |
| Ind | Indan |
| LDA | Li-diisopropylamid |
| LM | Lösungsmittel |
| LRP | living radical polymerization |
| M | mol/l |
| MA | Methylacrylat |
| MALDI-ToF | Matrix Assisted Laser Desorption Ionization Time of Flight Mass Spectrometry |
| <i>m</i> CPBA | <i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure |
| mM | mmol/l |
| MMA | Methylmethacrylat |
| M _n | zahlenmittlere Molmasse |
| M _{n,theor} | theoretisch berechnete Molmasse |

| | |
|---------------|--|
| MOPAC | semiempirische quantenmechanische Berechnung (PM3) |
| M_w | gewichtsmittlere Molmasse |
| NAM | <i>N</i> -Acryloylmorpholin |
| NMR | Nuclear Magnetic Resonance |
| NMRP | nitroxid mediated radical polymerization |
| OH-TEMPO | 4-Hydroxy-2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-oxyl |
| PBuA | Poly(butylacrylat) |
| PBuA | Polybutylacrylat |
| PBuMA | Polybutylmethacrylat |
| PD | Polydispersität |
| PE | Petrolether |
| PEoEA | Poly(2-ethoxyethylacrylat) |
| PMMA | Polymethylmethacrylat |
| PNAM | Poly(<i>N</i> -Acryloylmorpholin) |
| PRE | persistent radical effect |
| PS | Polystyrol |
| PS-TEMPO | TEMPO terminiertes Polystyrol |
| RAFT | reversible addition fragmentation chain transfer |
| RT | Raumtemperatur |
| S | Styrol |
| SDHB | Super-2,5-Dihydroxybenzoesäure |
| SFRP | stable free radical polymerization |
| SG1 | 2,2,5,5-Tetramethyl-4-diethylphosphono-3-azahexan-3-oxyl |
| <i>t</i> BHPO | <i>tert</i> -Butylhydroperoxid |
| TEB | 1,3,5-Triethylbenzol |
| TEMPO | 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-oxyl |
| TERP | Tellur kontrollierte radikalische Polymerisation |
| TetraIPB | 1,2,4,5-Tetraisopropylbenzol |
| T_g | Glastemperatur |
| THF | Tetrahydrofuran |
| THN | 1,2,3,4-Tetrahydro-naphthalin |
| TiPB | 1,3,5-Triisopropylbenzol |
| TIPNO | 2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-3-azahexan-3-oxyl |
| TVC | 1,2,4-Trivinylcyclohexan |
| X | Umsatz |

7 Literaturverzeichnis

- ¹ H.-G. Elias, Makromoleküle Bd. 1, 6. Aufl. Weinheim 1999
- ² P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* 59, **1937**, 241
- ³ F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* 90, **1968**, 1289
- ⁴ F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* 75, **1953**, 6133
- ⁵ G. Moad, E. Rizzardo, D. H. Solomon, *Tetrahedron Letters*, 22, **1981**, 1165
- ⁶ J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, Polymer Handbook, 4th ed., Weinheim 1999
- ⁷ T. Alfrey, C. C. Price, *J. Polym. Sci.* 2, **1947**, 101
- ⁸ M. Fineman, S. D. Ross, *J. Polym. Sci.* 5, **1950**, 259
- ⁹ T. Kelen, F. Tüdös, *J. Macromol. Sci. –Chem.* A9, **1975**, 1
- ¹⁰ F. R. Mayo, M. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* 66, **1944**, 1594
- ¹¹ K. Matyjaszewski, A. H. E. Müller, *ACS Polym. Prepr.* 38, **1997**, 6
- ¹² T. H. Darling, T. P. Davis, M. Fryd, A. A. Gridnev, D. M. Haddleton, S. D. Ittel, R. R. Matheson, G. Moad, E. Rizzardo, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 38, **2000**, 1706
- ¹³ T. Otsu, T. Tazaki, *Polymer Bull.* 16, **1986**, 277
- ¹⁴ T. Otsu, M. Yoshida, *Macromol. Chem., Rapid Commun.* 3, **1982**, 127
- ¹⁵ J.-W. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* 28, **1995**, 7901
- ¹⁶ J. S. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* 28, **1995**, 7572
- ¹⁷ J. S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* 117, **1995**, 5614
- ¹⁸ S. Munirasu, F. Dhamodharan, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 42, **2004**, 1053
- ¹⁹ T. Grimaud, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* 30, **1997**, 2216
- ²⁰ P. Chaumont, F. Asgarzadeh, P. Ourdouillie, E. Beyou, F. Mèchin, M. Dumon, *ACS Polym. Prepr.* 40, **1999**, 366
- ²¹ K. Dayananda, R. Dhamodharan, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 42, **2004**, 902
- ²² A. Ramakrishnan, R. Dhamodharan, *Macromolecules* 36, **2003**, 1039
- ²³ S. C. Hong, D. Neugebauer, Y. Inoue, J.-F. Lutz, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* 36, **2003**, 27
- ²⁴ P. Moschofianni, S. Pispas, N. Hadjichristidis, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 39, **2001**, 650
- ²⁵ S. Angot, K. S. Murthy, D. Taton, Y. Gnanou, *Macromolecules* 31, **1998**, 7218
- ²⁶ K. Matyjaszewski, *Chem. Eur. J.* 5, **1999**, 3095
- ²⁷ D. G. Hawthorne, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* 32, **1999**, 5457
- ²⁸ J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* 31, **1998**, 5559
- ²⁹ Y. K. Chong, T. P. T. Le, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* 32, **1999**, 2071
- ³⁰ R. T. A. Mayadunne, J. Jeffery, G. Moad, E. Rizzardo, *Macromolecules* 36, **2003**, 1505
- ³¹ A. Favier, M.-T. Charreyre, P. Chaumont, C. Pichot, *Macromolecules* 35, **2002**, 8271
- ³² J. F. Quinn, R. P. Chaplin, T. P. Davis, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 40, **2002**, 2956
- ³³ R. T. A. Mayadunne, G. Moad, E. Rizzardo, *Tetrahedron Letters* 43, **2002**, 6811
- ³⁴ M. Steenbock, M. Klapper, K. Müllen, C. Bauer, M. Hubrich, *Macromolecules* 31, **1998**, 5223
- ³⁵ K. Müllen, M. Steenbock, M. Klapper, *ACS Polym. Prepr.* 40, **1999**, 321
- ³⁶ D. Colombam, M. Steenbock, M. Klapper, K. Müllen, *Macromol. Rapid Commun.* 18, **1997**, 243
- ³⁷ M. Steenbock, M. Klapper, K. Müllen, *Macromol. Chem. Phys.* 199, **1998**, 763
- ³⁸ A. Studer, K. Harms, C. Knoop, C. Müller, T. Schulte, *Macromolecules* 37, **2004**, 27
- ³⁹ K. Matyjaszewski, S. Gaynor, J.-S. Wang, *Macromolecules* 28, **1995**, 2093
- ⁴⁰ K. Takagi, A. Soyano, T. S. Kwon, H. Kunisada, Y. Yuki, *Polymer Bull.* 43, **1999**, 143
- ⁴¹ S. Yamago, K. Iida, M. Nakajima, J.-i. Yoshida, *Macromolecules* 36, **2003**, 3793

-
- ⁴² B. B. Wayland, G. Poszmik, S. L. Mukerjee, *J. Am. Chem. Soc.* 116, **1994**, 7943
- ⁴³ D. H. Solomon, G. Waverley, E. Rizzardo, W. Hill, P. Cacioli, *US Patent No.* 4,581,429
- ⁴⁴ 10 M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, *Macromolecules* 26, **1993**, 2987
- ⁴⁵ R. P. N. Veregin, M. K. Georges, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, *Macromolecules* 26, **1993**, 5316
- ⁴⁶ C. H. Han, M. Drache, H. Baethge, G. Schmidt-Naake, *Macromol. Chem. Phys.* 200, **1999**, 1779
- ⁴⁷ C. H. Han, Dissertation, Clausthal 1998
- ⁴⁸ M. Baumann, G. Schmidt-Naake, *Macromol. Chem. Phys.* 201, **2000**, 2751
- ⁴⁹ M. Baumann, Dissertation, Clausthal 2001
- ⁵⁰ S. Butz, H. Baethge, G. Schmidt-Naake, *Macromol. Rapid Commun.* 18, **1997**, 1049
- ⁵¹ S. Butz, Dissertation, Clausthal 1999
- ⁵² H. Baethge, Dissertation, Clausthal 1999
- ⁵³ G. Moad, E. Rizzardo, D. H. Solomon, *Polymer Bull.* 6, **1982**, 589
- ⁵⁴ W. Devonport, L. Michalak, E. Malmström, M. Mate, B. Kurdi, C. J. Hawker, *Macromolecules* 30, **1997**, 1929
- ⁵⁵ C. J. Hawker, G. G. Barclay, A. Orellana, J. Dao, W. Devonport, *Macromolecules* 29, **1996**, 5245
- ⁵⁶ C. J. Hawker, G. G. Barclay, J. Dao, *J. Am. Chem. Soc.* 118, **1996**, 11467
- ⁵⁷ S. O. Hammouch, J. M. Catala, *Macromol. Rapid Commun.* 17, **1996**, 149
- ⁵⁸ J. M. Catala, F. Bubel, S. O. Hammouch, *Macromolecules* 28, **1995**, 8441
- ⁵⁹ T. Fukuda, T. Terauchi, A. Goto, K. Ohno, Y. Tsujii, J. Miyamoto, *Macromolecules* 29, **1996**, 6393
- ⁶⁰ A. W. Hui, A. E. Hamielec, *J. Appl. Polym. Sci.* 16, **1972**, 749
- ⁶¹ T. Fukuda, T. Terauchi, *Chem. Letters* **1996**, 293
- ⁶² H. Fischer, *J. Polym. Sci., Part A.: Polym. Chem.* 37, **1999**, 1885
- ⁶³ H. Fischer, *Macromolecules* 30, **1997**, 5666
- ⁶⁴ T. Kothe, S. Marque, R. Martschke, M. Popov, H. Fischer, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1998**, 1553
- ⁶⁵ M. Souaille, H. Fischer, *Macromolecules* 33, **2000**, 7378
- ⁶⁶ 0 T. Fukuda, A. Goto, K. Ohno, *Macromol. Rapid Commun.* 21, **2000**, 151
- ⁶⁷ R. P. N. Veregin, P. G. Odell, L. M. Michalak, M. K. Georges, *Macromolecules* 29, **1996**, 2746
- ⁶⁸ S. A. F. Bon, G. Chambard, A. L. German, *Macromolecules* 32, **1999**, 8269
- ⁶⁹ A. Goto, T. Fukuda, *Macromolecules* 30, **1997**, 4272
- ⁷⁰ H. Baethge, S. Butz, C.-H. Han, G. Schmidt-Naake, *Die Angew. Makromol. Chem.* 267, **1999**, 52
- ⁷¹ S. Butz, H. Baethge, G. Schmidt-Naake, *Die Angew. Makromol. Chem.* 270, **1999**, 42
- ⁷² M. G. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, M. Saban, *Macromolecules* 27, **1994**, 7228
- ⁷³ M. F. Cunningham, K. Tortosa, M. Lin, B. Keoshkerian, M. K. Georges, *J. Polym. Sci., Part A.: Polym. Chem.* 40, **2002**, 2828
- ⁷⁴ M. K. Georges, R. A. Kee, R. P. N. Veregin, G. K. Hamer, P. M. Kazmaier, *J. Phys. Org. Chem.* 8, **1995**, 301
- ⁷⁵ E. Malmström, R. D. Miller, C. J. Hawker, *Tetrahedron* 53, **1997**, 15225
- ⁷⁶ A. Goto, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Chem. Letters* **2000**, 788
- ⁷⁷ 128 M. Baumann, G. Schmidt-Naake, *Macromol. Chem. Phys.* 202, **2001**, 2727
- ⁷⁸ C. Taube, Dissertation, Clausthal 2001
- ⁷⁹ M. Appelt, G. Schmidt-Naake, *Macromol. Chem. Phys.* 205, **2004**, 637
- ⁸⁰ I. Li, B. A. Howell, *Macromolecules* 28, **1995**, 6692
- ⁸¹ K. A. Moffat, G. K. Hamer, M. K. Georges, *Macromolecules* 32, **1999**, 1004
- ⁸² C. Burguière, M. A. Dourges, B. Charleux, J. P. Vairon, *Macromolecules* 32, **1999**, 3883
- ⁸³ M. Steenbock, M. Klapper, K. Müllen, N. Pinhal, M. Hubrich, *Acta Polymer.*, 47, **1996**, 276
- ⁸⁴ M. Souaille, H. Fischer, *Macromolecules* 34, **2001**, 2830
- ⁸⁵ K. Ohno, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Macromolecules* 30, **1997**, 2503

-
- ⁸⁶ A. A. Gridnev, *Macromolecules* 30, **1997**, 7651
- ⁸⁷ M. Drache, K. Mandel, Veröffentlichung in Vorbereitung
- ⁸⁸ E. G. Rozantsev, V. D. Sholle, *Synthesis* **1971**, 190
- ⁸⁹ E. G. Rozantsev, V. D. Sholle, *Synthesis* **1971**, 401
- ⁹⁰ J. F. W. Keana, *Chem. Rev.* 78, **1978**, 37
- ⁹¹ R. Brière, R. M. Dupeyre, H. Lemaire, C. Morat, A. Rassat, P. Rey, *Société Chimique*, No. 527, **1965**, 3290
- ⁹² D. F. Bowman, T. Gillan, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* 93, **1971**, 6555
- ⁹³ G. D. Mendenhall, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* 95, **1973**, 6395
- ⁹⁴ V. Malatesta, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* 95, **1973**, 6400
- ⁹⁵ K. Doser in: Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl) 4. Aufl. Bd. E16a Teil 1, **1990**, 395
- ⁹⁶ E. Drockenmuler, J.-P. Lamps, J.-M. Catala, *Macromolecules* 37, **2004**, 2076
- ⁹⁷ A. Studer, K. Harms, C. Knoop, C. Müller, T. Schulte, *Macromolecules* 37, **2004**, 27
- ⁹⁸ T. D. Lee, J. F. W. Keana, *J. Org. Chem.* 40, **1975**, 3145
- ⁹⁹ R. Andree, J. F. Kluth in: Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl) 4. Aufl. Bd. E16a Teil 1, **1990**, 296
- ¹⁰⁰ E. J. Corey, A. W. Gross, *J. Org. Chem.* 50, **1985**, 5391
- ¹⁰¹ M.-O. Zink, A. Kramer, P. Nesvadba, *Macromolecules* 33, **2000**, 8106
- ¹⁰² D. E. Bergbreiter, G. Walchuk, *Macromolecules* 31, **1998**, 6380
- ¹⁰³ C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.* 116, **1994**, 11185
- ¹⁰⁴ D. Wang, Z. Wu, *Macromolecules* 31, **1998**, 6727
- ¹⁰⁵ Y. Miura, K. Hirota, H. Moto, B. Yamada, *Macromolecules* 32, **1999**, 8356
- ¹⁰⁶ Y. Miura, K. Hirota, H. Moto, B. Yamada, *Macromolecules* 31, **1998**, 4659
- ¹⁰⁷ N. R. Cameron, A. J. Reid, P. Span, S. A. F. Bon, J. J. G. Steven van Es, A. L. German, *Macromol. Chem. Phys.* 201, **2000**, 2510
- ¹⁰⁸ Y. K. Chong, F. Ercole, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* 32, **1999**, 6895
- ¹⁰⁹ S. P. Cresidio, F. Aldabbagh, W. K. Busfield, I. D. Jenkins, S. H. Thang, C. Zayas-Holdsworth, P. B. Zetterlund, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 39, **2001**, 1232
- ¹¹⁰ E. Drockenmuller, J.-P. Lamps, J.-M. Catala, *Macromolecules* 37, **2004**, 2076
- ¹¹¹ Y. Miura, N. Nakamura, I. Taniguchi, *Macromolecules* 34, **2001**, 447
- ¹¹² Y. Miura, Y. Yoshida, *Macromol. Chem. Phys.* 203, **2002**, 879
- ¹¹³ I. Q. Li, D. M. Knauss, D. B. Priddy, B. A. Howell, *Polym. Int.* 52, **2003**, 805
- ¹¹⁴ Y. Miura, Y. Yoshida, *Polym. Journal*, 34, **2002**, 748
- ¹¹⁵ P. D. Bartlett, E. P. Benzing, R. E. Pincock, *J. Am. Chem. Soc.* 82, **1960**, 1762
- ¹¹⁶ I. Li, B. A. Howell, *ACS Polym. Prepr.* 36, **1995**, 469
- ¹¹⁷ I. Q. Li, B. A. Howell, *Macromolecules* 29, **1996**, 8554
- ¹¹⁸ S. Kobatake, H. J. Harwood, R. P. Quirk, D. B. Priddy, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 36, **1998**, 2555
- ¹¹⁹ K. Matyjaszewski, B. E. Woodworth, X. Zhang, S. G. Gaynor, Z. Metzner, *Macromolecules* 31, **1998**, 5955
- ¹²⁰ C. Linde, M. Arnold, P.-O. Norrby, B. Åkermark, *Angew. Chem.* 109, **1997**, 1802
- ¹²¹ T. Linker, *Angew. Chem.* 109, **1997**, 2150
- ¹²² J. Dao, D. Benoit, C.J. Hawker, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 36, **1998**, 2161
- ¹²³ E. Harth, B. Van Horn, C. J. Hawker, *Chem. Commun.* **2001**, 823
- ¹²⁴ R. Braslau, N. Naik, H. Zipse, *J. Am. Chem. Soc.* 122, **2000**, 8421
- ¹²⁵ R. Braslau, L. C. Burrill II, L. K. Mahal, T. Wedeking, *Angew. Chem.* 109, **1997**, 247
- ¹²⁶ R. Braslau, L. C. Burrill, M. Siano, N. Naik, R. K. Howden, L. K. Mahal, *Macromolecules* 30, **1997**, 6445
- ¹²⁷ U. Jahn, *J. Org. Chem.* 63, **1998**, 7130
- ¹²⁸ S. Robin, O. Guerret, J.-L. Couturier, R. Pirri, Y. Gnanou, *Macromolecules* 35, **2002**, 3844

-
- ¹²⁹ M. Bothe, G. Schmidt-Naake, *Macromol. Chem. Phys.* 205, **2004**, 208
- ¹³⁰ S. Holmberg, J. H. Näsman, F. Sundholm, *Polym. Adv. Technol.* 9, **1998**, 121
- ¹³¹ W.-H. Li, K. Li, H. D. H. Stöver, A. E. Hamielec, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 32, **1994**, 2023
- ¹³² I. Q. Li, B. A. Howell, *Macromolecules* 30, **1997**, 5195
- ¹³³ D. J. Gravert, K. D. Janda, *Tetrahedron Letters*, 39, **1998**, 1513
- ¹³⁴ C. J. Hawker, *Angew. Chem.* 107, **1995**, 1623
- ¹³⁵ C. J. Hawker, *Acc. Chem. Res.* 30, **1997**, 373
- ¹³⁶ E. E. Malmström, C. J. Hawker, *Macromol. Chem. Phys.* 199, **1998**, 923
- ¹³⁷ G. Chessa, A. Scrivanti, U. Matteoli, V. Castelvetro, *Polymer* 42, **2001**, 9347
- ¹³⁸ M. Husseman, E. E. Malmström, M. McNamara, M. Mate, D. Mecerreyes, D. G. Benoit, J. L. Hedrick, P. Mansky, E. Huang, T. P. Russel, C. J. Hawker, *Macromolecules* 32, **1999**, 1424
- ¹³⁹ M. V. Ciriano, H.-G. Korth, W. B. van Scheppingen, P. Mulder, *J. Am. Chem. Soc.* 121, **1999**, 6375
- ¹⁴⁰ W. G. Skene, S. T. Belt, T. J. Connolly, P. Hahn, J. C. Scaiano, *Macromolecules* 31, **1998**, 9103
- ¹⁴¹ C. Le Mercier, C. Bernard-Henriet, V. de Sainte Claire, F. Le Moigne, P. Tordo, *ACS Polym. Prepr.* 40, **1999**, 403
- ¹⁴² P. M. Kazmaier, K. A. Moffat, M. K. Georges, R. P. N. Veregin, G. K. Hamer, *Macromolecules* 28, **1995**, 1841
- ¹⁴³ G. Moad, E. Rizzardo, *Macromolecules* 28, **1995**, 8722
- ¹⁴⁴ T. Schulte, A. Studer, *Macromolecules* 36, **2003**, 3078
- ¹⁴⁵ S. Marque, C. Le Mercier, P. Tordo, H. Fischer, *Macromolecules* 33, **2000**, 4403
- ¹⁴⁶ J. Sobek, R. Martschke, H. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* 123, **2001**, 2849
- ¹⁴⁷ S. Marque, H. Fischer, E. Baier, A. Studer, *J. Org. Chem.* 66, **2001**, 1146
- ¹⁴⁸ S. Marque, *J. Org. Chem.* 68, **2003**, 7582
- ¹⁴⁹ P. Lacroix-Desmazes, J.-F. Lutz, B. Boutevin, *Macromol. Chem. Phys.* 201, **2000**, 662
- ¹⁵⁰ D. Benoit, S. Grimaldi, S. Robin, J.-P. Finet, P. Tordo, Y. Gnanou, *J. Am. Chem. Soc.* 122, **2000**, 5929
- ¹⁵¹ C. Le Mercier, S. Acerbis, D. Bertin, F. Chauvin, D. Gigmes, O. Guerret, M. Lansalot, S. Marque, F. Le Moigne, H. Fischer, P. Tordo, *Macromol. Symp.* 182, **2002**, 225
- ¹⁵² T. Schulte, C. A. Knoop, A. Studer, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 42, **2004**, 3342
- ¹⁵³ M. Bothe, Dissertation, Clausthal 2001
- ¹⁵⁴ L. A. Paquette, *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 7, Chinchester 1995
- ¹⁵⁵ A. W. Nolle, T. G. Fox, *Bull. Am. Chem. Soc.* 1, **1956**, 123
- ¹⁵⁶ H.-G. Elias, *Polymere: von Monomeren und Markomolekülen zu Werkstoffen*, Hüthig und Wepf, 1991
- ¹⁵⁷ D. Benoit, V. Chaplinski, R. Braslau, C.J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.* 121, **1999**, 3904
- ¹⁵⁸ M. Drache, unveröffentlichte Ergebnisse
- ¹⁵⁹ M. Bothe, G. Schmidt-Naake, *Macromol. Rapid Commun.* 24, **2003**, 609
- ¹⁶⁰ L. J. Boucher, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, **1974**, 531
- ¹⁶¹ J. F. Larrow, E. N. Jacobsen, *J. Org. Chem.* 59, **1994**, 1939
- ¹⁶² M. Drache, unveröffentlichte Ergebnisse
- ¹⁶³ M. Drache, K. Mandel, Veröffentlichung in Planung
- ¹⁶⁴ T. Kakuchi, A. Narumi, T. Matsuda, Y. Miura, N. Sugimoto, T. Satoh, H. Kaga, *Macromolecules* 36, **2003**, 3914
- ¹⁶⁵ S. Robin, O. Guerret, J. L. Couturier, Y. Gnanou, *Macromolecules* 35, **2002**, 2481
- ¹⁶⁶ J. Pyun, I. Rees, J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker, *Aust. J. Chem.* 56, **2003**, 775
- ¹⁶⁷ W. Dempwolf, unveröffentlichte Ergebnisse
- ¹⁶⁸ M. Bothe, G. Schmidt-Naake, *Macromol. Rapid Commun.* 24, **2003**, 900
- ¹⁶⁹ S. Flakus, unveröffentlichte Ergebnisse